



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

Difesa e Conservazione del Suolo, Vulnerabilità Ambientale e Protezione Idrogeologica

CICLO XXVI

Studio delle forme chimiche e mineralogiche e della mobilità/biodisponibilità di metalli pesanti in suoli, piante (*Pistacia lentiscus* L.) e soluzioni del suolo del Bacino del Rio San Giorgio (Iglesias – Gonnese, Sardegna sud - occidentale, Italia) finalizzato allo sviluppo di strategie di *soil remediation*.

Settori scientifici disciplinari di afferenza

GEO/09

AGR/14

BIO/03

Presentata da:

Dott.ssa Sara Concas

Coordinatore Dottorato

Prof. Felice Di Gregorio

Tutor

Dott. Andrea Vacca

Prof. Pierfranco Lattanzi

Prof. Gianluigi Bacchetta

ESAME FINALE ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013

ABSTRACT

Study of chemical and mineralogical forms and on mobility/bioavailability of heavy metals in soils, plants (*Pistacia lentiscus* L.) and soil pore waters of the Rio San Giorgio Basin (Iglesias – Gonnese, southwestern Sardinia, Italy), aimed to develop *soil remediation* strategies.

This study was addressed to the environmental consequences that the intense extractive activity of lead and zinc has produced in the district around the towns of Iglesias and Gonnese (southwestern Sardinia, Italy), with particular reference to the soil and to possible actions of phytoremediation. The research project, performed in cooperation with various national and international institutions, including ENEA, CNR and NTU (Nottingham Trent University), focuses the investigation on different aspects related to environmental pollution by elements such as Zn, Pb and Hg associated with the mines of the district.

The study is located in the area of the Rio San Giorgio basin, where the following representative sites were chosen: one of the ‘hazard centers’ of the district, consisting of mining flotation wastes at Campo Pisano, close to the town of Iglesias; three natural sites, not directly affected by morphological alterations due to mineral extraction, located along the ‘metalliferous ring’, that is the Cambrian limestones-dolomites that host the Pb-Zn mineralisation; the Sa Masa swamp, that is the final collector of drainage waters of the river basin, closed by the Iglesias valley to the north and the Sulcis coal district to the south.

The aims of this work are: i) to quantify the total content of ‘heavy metals’ in the various abiotic sectors (soils and soil pore waters), and in the biotic sector, specifically *Pistacia lentiscus* L., a spontaneous vegetal species; ii) to identify the chemical and mineralogical forms of heavy metals, and to define their mobility and bioavailability in the interactive environmental system soil - plant - soil pore water; iii) to study the relationship between the different concentrations of heavy metals in the various environmental media considered, to understand the mobility mechanisms; iv) to establish how much *Pistacia lentiscus* L. takes up and translocates each metal from roots to leaves, through the relationship of the contents measured in each plant parts, hypogaeans and epigaeans; v) to provide a full description *in situ* of the spontaneous system of vegetal species selected, that

characterizes these contaminated zones, as an example of *phytostabilization* and *soil remediation* techniques, aimed to reclamation and stabilization of the abandoned mining areas.

In the sampling points, soil profiles were opened, making a distinction in pedological horizons according the standard procedures of soil investigations; samples were collected for each horizon for subsequent laboratory analysis. These included the determination of chemical and physical characteristics according to the official Italian soil study methods. In general, the soils studied in the mining wastes are not pedogenised; those on dolomitic limestones are sparsely and moderately deep, in lithic contact with the underlying rock; the soils in the marshy deposits are characterized by a sequence of different sedimentary cycles (marked by textural differences). The pH reaction is generally from neutral to weakly alkaline (from 7.1 to 8.1), with variations and exceptions attributable to different parent materials from which the studied soils originate. The mineralogical and chemical analyses point out a great abundance of calcite and dolomite, in agreement with the geological substrate of the area. The organic carbon contents are generally higher in the surface horizons, with minimum value of 11 g/Kg and maximum of 202 g/Kg, and they decrease at increasing depths. The study of thin sections allowed to refine the attribution of acronyms to the horizons, according to the international soil classification systems of the Soil Taxonomy and IUSS Working Group.

On the same soil samples were carried out further mineralogical determinations (X-ray powder diffraction), loss on ignition (LOI), and chemical composition (major elements with X fluorescence; trace metals with acid digestion followed by analysis with ICP-OES). In agreement with thin sections, calcite and dolomite result abundant, as well as quartz; in some samples the presence of barite, pyrite and gypsum was detected, as well as trace 'heavy metals' minerals (hemimorphite, cerussite, hydrozincite, anglesite). Consistent with mineralogy, the chemical composition is dominated by CaO-MgO-SiO₂.

Among the analysed heavy metals, Zn, Pb, As, Cd, and Hg very often occur in higher concentrations than Italian law limits (D.Lgs 152/2006) for the metal contents in soils for industrial use; particularly high are the contents of Zn (1655-220946 mg/Kg), and Pb (1360-54914 mg/Kg). These values are found also in the soils developed on natural substrates, presumably not much interested by anthropic impacts, reflecting therefore a natural geochemical anomaly; however, in the sites impacted by the mining activity all values are higher, demonstrating the influence of anthropic action.

The mobility of metals was estimated through two different single extraction chemical methods: with DTPA solution, followed by analysis of the extracted metals by ICP-OES, and with sodium citrate/hydroxylamine hydrochloride/TEA followed by colorimetric titration with Dithizone (DZ)

solution. The data comparison showed a good correlation between these two methods ($R^2=0.93$), with values obtained from the DZ method roughly double with respect to those from the DTPA method. The mobile fraction extracted with both methods reveals a good correlation also with the total metal contents in soils ($R^2=0.98$ for DZ; $R^2=0.92$ for DTPA).

As mentioned previously, a particularly innovative aspect of this study was the sampling and analysis of soil pore waters. Their chemical composition is variable among the various sites, and one can identify at least two principal compositional types (Ca-SO_4 , Ca-Mg-HCO_3): to this last type, a Na-Cl-SO_4 component of possible seawater origin is locally associated. Regarding the trace elements, the metals more abundant are Ba in some sites, and Zn in others; this last is usually the more abundant trace metal, particularly if compared to Pb. The modelisation with the speciation programs PHREEQC and WHAM shows in general an approach to equilibrium of the solutions with the minerals present in soils; specifically, the concentrations of Ba, Zn and Pb appear substantially controlled by barite, hydrozincite and cerussite, respectively. As concerns the transfer of metals to the biosphere, it was carried out also the sampling of *P.lentiscus*, on which the contents of Zn, Pb and Hg were determined, for roots, stems and leaves separately. In general, the metal concentrations decrease according to the order roots>stems>leaves, with the partial exception of Hg, for which there is locally an enrichment in leaves ($\text{TF}>1$), perhaps influenced from foliar absorption of Hg volatilised from soils. The metal contents in plants are considerably lower than those in soils ($\text{BAC}<<1$), and nevertheless roughly proportional to them. The *P.lentiscus* seems in fact to behave as a tolerant species with strategies of exclusion, and with character of 'indicator'. It is confirmed therefore that this species is particularly apt to revegetation actions aimed at the phytostabilisation of soils.



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA



RIASSUNTO

Studio delle forme chimiche e mineralogiche e della mobilità/biodisponibilità di metalli pesanti in suoli, piante (*Pistacia lentiscus* L.) e soluzioni del suolo del Bacino del Rio San Giorgio (Iglesias – Gonnese, Sardegna sud occidentale, Italia) finalizzato allo sviluppo di strategie di *soil remediation*.

La presente tesi è stata prodotta durante la frequenza del corso di dottorato in Difesa e Conservazione del Suolo, Vulnerabilità Ambientale e Protezione Idrogeologica dell'Università degli Studi di Cagliari, a.a. 2012/2013 - XXVI ciclo, con il supporto di una borsa di studio finanziata con le risorse del P.O.R. SARDEGNA F.S.E. 2007-2013 – Obiettivo competitività regionale e occupazione, Asse IV Capitale umano, Linea di Attività 1.3.1 'Finanziamento di corsi di dottorato finalizzati alla formazione di capitale umano altamente specializzato, in particolare per i settori dell'ICT, delle nanotecnologie e delle biotecnologie, dell'energia e dello sviluppo sostenibile, dell'agroalimentare e dei materiali tradizionali'.

Lo studio si è rivolto alle ripercussioni ambientali che l'intensa attività estrattiva ha apportato al distretto minerario tra Iglesias e Gonnese (Sardegna sud occidentale, Italia), con particolare riferimento al suolo e a possibili interventi di fitorisanamento. Il progetto, svolto in collaborazione con diversi enti nazionali ed internazionali, tra cui ENEA, CNR e NTU (Nottingham Trent University), focalizza l'indagine su vari aspetti legati all'inquinamento ambientale da parte di elementi come Zn, Pb e Hg dovuto alle principali miniere del distretto. Lo studio si colloca in tutta l'area vasta del bacino del Rio San Giorgio, in cui si individuano particolari zone rappresentative e precisamente: uno dei 'centri di pericolo' del distretto, costituito da residui di lavorazione del bacino di flottazione a Campo Pisano, molto prossimo al centro abitato della cittadina di Iglesias; tre siti naturali, non interessati direttamente da alterazioni morfologiche dovute all'estrazione, dislocati lungo il c.d. 'anello metallifero', ovvero sui rilievi di calcari dolomitici che circondano la valle del fiume e che ospitano le mineralizzazioni a Pb e Zn; la palude di Sa Masa, che rappresenta il collettore finale delle acque drenanti il bacino idrografico formato dalla valle di Iglesias a nord e

dalla zona carbonifera a sud. Gli obiettivi di questo lavoro sono: i) quantificare il contenuto totale dei ‘metalli pesanti’ in vari comparti abiotici, nei suoli e nelle soluzioni del suolo, e biotici, ovvero in *Pistacia lentiscus* L., una specie vegetale autoctona spontanea; ii) individuare le forme chimiche e mineralogiche dei metalli e definire la loro mobilità e conseguente biodisponibilità nel sistema interattivo ambientale suolo – pianta, anche attraverso un approccio innovativo rappresentato dalla determinazione diretta dei metalli nelle soluzioni del suolo (*soil pore waters*); iii) studiare la relazione tra le diverse concentrazioni dei metalli nei vari comparti ambientali considerati, per la comprensione dei meccanismi di mobilità; iv) stabilire in quale misura *Pistacia lentiscus* L. assorbe e trasloca i singoli metalli dalle radici alle foglie, mediante il rapporto delle concentrazioni misurate nelle singole parti, ipogee ed epigee; v) fornire una descrizione completa del sistema di spontaneità *in situ* della specie vegetale scelta, che caratterizza tali ambienti contaminati, come esempio di tecnica di *phytostabilization* e *soil remediation* nel recupero e nella stabilizzazione delle aree minerarie dismesse.

Nei punti di campionamento sono stati aperti profili di suolo, operando la distinzione in orizzonti pedologici secondo le metodiche standard; di ciascun orizzonte sono stati prelevati campioni per le successive indagini di laboratorio. Queste hanno compreso la determinazione delle caratteristiche chimiche e fisiche previste dai metodi ufficiali di analisi del suolo. In generale, i suoli studiati sugli sterili di miniera non sono pedogenizzati; quelli sui calcari dolomitici sono scarsamente o moderatamente profondi, in contatto litico con la roccia sottostante; i suoli sui depositi della palude sono caratterizzati da una sequenza di cicli sedimentari diversi (marcati da differenze tessiturali). La reazione, pH, è generalmente da neutra a debolmente alcalina (tra 7,1 e 8,1) con variazioni ed eccezioni attribuibili ai diversi materiali parentali da cui originano i suoli studiati. Le analisi mineralogiche e chimiche hanno evidenziato grande abbondanza di calcite e dolomite principalmente, in accordo con il substrato geologico dell’area. I contenuti in carbonio organico sono generalmente più elevati negli orizzonti superficiali, con un valore minimo di 11 g/Kg e massimo di 202 g/Kg, e decrescono all’aumentare della profondità. Lo studio delle sezioni sottili ha consentito di perfezionare l’attribuzione delle sigle agli orizzonti, nella classificazione dei suoli secondo il sistema internazionale della Soil Taxonomy e del IUSS Working Group.

Sugli stessi campioni di suolo sono state condotte ulteriori determinazioni mineralogiche (diffrazione X su polveri), la perdita al fuoco (LOI) e la composizione chimica (elementi maggiori per fluorescenza X, metalli in tracce per digestione acida e successiva analisi per ICP-OES). In accordo con le sezioni sottili, risultano abbondanti calcite e dolomite nonché quarzo; in alcuni campioni è stata rilevata la presenza di barite, pirite e gesso, nonché tracce di minerali dei ‘metalli

pesanti' (emimorfite, cerussite, idrozincite, anglesite). Coerentemente con la mineralogia, la composizione chimica è dominata da CaO-MgO-SiO₂.

I valori dei metalli pesanti analizzati (Zn, Pb, As, Cd, Cu, Cr, Ni e Hg) sono quasi sempre superiori ai limiti fissati dal D.Lgs. 152/2006 per i contenuti di metalli nei suoli ad uso industriale; particolarmente alti i contenuti di Zn (1655-220946 mg/Kg) e Pb (1360-54914 mg/kg). Questi valori si riscontrano anche nei suoli sviluppati su substrati naturali, presumibilmente poco interessati da impatti antropici, riflettendo quindi un'anomalia geochemica naturale; tuttavia nei siti impattati dall'attività mineraria tutti i valori risultano più alti, dimostrando l'influenza dell'azione antropica.

La mobilità dei metalli è stata stimata attraverso due diversi metodi chimici ad estrazione singola: con soluzione al DTPA e con soluzione tampone per titolazione col Ditizone (DZ). Il confronto dei dati ha mostrato una buona correlazione tra i due metodi ($R^2=0,93$), con valori ottenuti col DZ approssimativamente doppi rispetto a quelli con il DTPA. La frazione estratta con entrambi i metodi rivela una buona correlazione anche con i contenuti totali dei metalli nei suoli ($R^2=0,98$ con il DZ; $R^2=0,92$ con il DTPA).

Come accennato in precedenza, un aspetto particolarmente innovativo di questo studio è stato il campionamento e l'analisi delle *soil pore waters*. La loro composizione chimica è variabile tra i vari siti, potendosi riconoscere almeno due tipi composizionali principali (Ca-SO₄, Ca-Mg-HCO₃); a quest'ultimo si associa localmente una componente Na-Cl-SO₄ di possibile origine marina. Con riferimento agli elementi in tracce, i metalli più abbondanti risultano in alcuni siti Ba, e in altri Zn; quest'ultimo è in genere il metallo in tracce più abbondante, in particolare in confronto con il Pb. La modellizzazione con i programmi di speciazione PHREEQC e WHAM mostra in generale equilibrio delle soluzioni con i minerali presenti nei suoli; in particolare la solubilità di Ba, Zn e Pb risulta sostanzialmente controllata rispettivamente da barite, idrozincite e cerussite.

Per quanto riguarda il trasferimento alla biosfera dei metalli, si è proceduto anche al campionamento di *P.lentiscus*, su cui sono stati determinati, separatamente per radici, fusti e foglie, i contenuti di Zn, Pb e Hg. In generale, le concentrazioni dei metalli decrescono nell'ordine radici>fusti>foglie, con la parziale eccezione del Hg ove localmente si osserva un arricchimento nelle foglie (TF>1), forse influenzato dall'assorbimento fogliare di Hg volatilizzato dai suoli. I contenuti dei metalli sono nettamente inferiori a quelli nel suolo (BAC<<1) e tuttavia grossolanamente proporzionali ad essi. Il *P.lentiscus* sembra dunque dimostrare l'attitudine di specie tollerante con strategie di esclusione, e con carattere di 'indicatore'. Si conferma dunque che tale specie è particolarmente adatta ad interventi di rivegetazione finalizzati alla fitostabilizzazione dei suoli.

CONTENTS

PART I

CHAPTER 1

Introduction

1.1 Introduzione.....	1
1.2 Inquadramento geologico.....	3
1.3 Cenni sulle mineralizzazioni.....	9
1.4 Inquadramento geografico, climatologico e fitosociologico.....	12
1.4.1 Inquadramento geografico.....	12
<i>Storia delle miniere</i>	12
1.4.2 Inquadramento climatico.....	15
1.4.3 Inquadramento fitosociologico.....	17
<i>Vegetazione mineraria</i>	17
<i>Macchie di derivazione</i>	20
1.5 Materiali e metodi.....	20
1.5.1 Suoli.....	22
1.5.2 Piante.....	34
1.5.3 Soluzioni del suolo.....	39
Bibliografia.....	43

CHAPTER 2

Heavy Metals

2.1 Generalità sui metalli pesanti.....	49
2.2 I metalli pesanti nei suoli.....	51
2.3 Metalli e piante.....	53
2.4 Fitorisanamento.....	57
Bibliografia.....	58

CHAPTER 3

Soils

3.1 Schede dei profili.....	62
3.2 Tabelle risultati analisi fisiche e chimiche.....	80
3.3 Sezioni sottili.....	81
3.4 Interpretazione dei dati.....	89
3.5 Altre analisi mineralogiche e chimiche.....	93
Bibliografia.....	97

PART II

CHAPTER 4

New data in a field experiment with *Pistacia lentiscus* L. for the phytoremediation of abandoned mining areas (Campo Pisano, Iglesias, SW Sardinia)

4.1 Introduction.....	99
4.2 Materials and methods.....	100
4.2.1 Study area and species.....	100
4.2.2 Sampling and chemical analyses.....	100
4.3 Results and discussion.....	101
4.3.1 Soil data.....	101
4.3.2 Plant data.....	102
4.4 Conclusions.....	106
References.....	107

CHAPTER 5

Accumulation of Zn, Pb and Hg in native plants (*Pistacia lentiscus* L.) growing on heavy-metal rich soils, Iglesiente, Sardinia, Italy

5.1 Introduction.....	110
5.2 Materials and methods.....	111
5.2.1 Study sites.....	111
5.2.2 Plant analysis.....	111
5.2.3 Soil analysis.....	112
5.3 Results and discussion.....	112
5.3.1 Soil properties and metal concentrations.....	112

5.3.2 Metal concentrations in plants.....	114
5.3.3 BAC.....	117
5.3.4 BCF.....	118
5.3.5 TF.....	119
5.4 Conclusions.....	121
<i>References</i>	122

CHAPTER 6

Field sampling of soil pore water to evaluate the mobility of trace elements and the associated environmental risk in a mining contaminated area (southwestern Sardinia)

6.1 Introduction.....	126
6.2 Materials and methods.....	127
6.2.1 Study site.....	127
6.2.2 Soil pore water sampling and analyses.....	127
6.3 Results and discussion.....	129
6.4 Conclusions.....	134
<i>References</i>	135

CHAPTER 7

Proposal of comparison between DTPA extraction and a simple screening method for an evaluation of Heavy Metals mobility in soils of contaminated sites

7.1 Introduction.....	138
7.2 Materials and methods.....	139
7.2.1 Study site.....	139
7.2.2 Determination of total and mobile contents of Heavy Metals.....	139
7.3 Results and discussion.....	140
7.4. Conclusions.....	143
<i>References</i>	143

CHAPTER 8

Conclusioni	146
--------------------------	-----

CHAPTER 9

Appendice	149
------------------------	-----

PART I
CHAPTER 1
– INTRODUCTION –

1.1. Introduzione

Il suolo rappresenta il supporto alla vita ed agli ecosistemi, punto di contatto e di interazione tra litosfera, biosfera, idrosfera e atmosfera; è riserva di patrimonio genetico e di materie prime, custode della memoria storica ed elemento essenziale del paesaggio. La sua formazione, o pedogenesi, è il risultato di numerosi processi, il primo dei quali la degradazione meteorica (weathering) delle rocce affioranti ad opera di processi chimico - fisici che variano al variare del clima e della composizione della roccia stessa, e sono altresì influenzati da fattori antropici. Al suolo viene riconosciuto lo svolgimento di molte funzioni vitali dal punto di vista ambientale, quali la produzione di biomassa, lo stoccaggio e la trasformazione di elementi minerali organici e di energia, il ruolo di filtro per la protezione delle acque sotterranee e lo scambio di gas con l'atmosfera, nonché di substrato per la copertura vegetale. La degradazione erosiva dei suoli e dei versanti, a tal proposito, viene contrastata principalmente dall'azione protettiva della copertura vegetale, sia con la fitta rete radicale, sia con l'intercettazione della pioggia, sia con il contenimento dei deflussi superficiali, limitando la perdita di suolo per lisciviazione, e altresì contro l'azione erosiva del vento. L'intervento massiccio e senza un controllo regolamentato delle attività antropiche come le colture intensive, i pascoli eccessivi, gli incendi boschivi e le attività industriali, non fa altro che accelerare gli effetti negativi dell'erosione e dell'inquinamento dei suoli e dei versanti. Nella sensibilità comune, il problema dell'inquinamento dei suoli è sicuramente un fenomeno meno avvertito rispetto all'inquinamento delle acque e dell'atmosfera, probabilmente perché meno evidente, soprattutto in relazione agli effetti immediati. Tuttavia il suolo è il destinatario finale di molte immissioni inquinanti e rappresenta un centro di distribuzione verso altri comparti ambientali, quali le acque sotterranee e superficiali, e il regno vegetale e animale attraverso la catena alimentare. Quindi, se il suolo è contaminato, si creano flussi di inquinanti che possono compromettere l'equilibrio di numerosi ecosistemi. Per questi motivi la sua difesa è sempre più oggetto di attenzione e di investimenti, con sviluppo di studi e ricerche di tipo interdisciplinare destinati alla sua conservazione, in un'ottica non solo puramente ambientale, ma anche economica. L'inquinamento da metalli pesanti nei suoli è un problema importante in molti Paesi. Le situazioni più critiche riguardano sicuramente le zone industrializzate e le aree ad alta densità di popolazione, dove le emissioni industriali, i veicoli a motore, le tecniche agronomiche che abusano di fertilizzanti

fosfatici, di antiparassitari formulati a base metallica, e/o di apporto di matrici organiche di scarsa qualità, rappresentano le più importanti sorgenti di metalli pesanti. Questo tipo d'inquinamento altera profondamente l'equilibrio chimico - fisico e biologico dell'ecosistema che vive nel suolo, lo impoverisce della sostanza organica, nei casi più gravi compromette la microfauna che lo abita e le specie vegetali che su di esso radicano, con gravi ripercussioni sulla fertilità, sulla biodiversità e sul funzionamento delle catene trofiche, predisponendo il suolo stesso all'erosione per alterazione della struttura fisica degli agglomerati minerali, e per la distruzione della copertura vegetale che di norma lo protegge.

L'estrazione mineraria è tra le attività industriali di sfruttamento delle risorse che produce più rischi significativi di impatto ambientale, con modificazioni strutturali del paesaggio, con sbancamenti dei versanti, creando morfologie instabili soggette a frane e crolli, con la conseguente incoerenza dei suoli e della copertura vegetale, nonché la dispersione di metalli pesanti nell'ambiente, causata principalmente da un processo geochimico noto come AMD (*Acid Mine Drainage*).

In questo scenario la Sardegna si colloca in una posizione assolutamente particolare. In poche altre regioni, infatti, l'attività mineraria ha inciso così profondamente sulla storia, sull'economia, sulla cultura e soprattutto sul paesaggio, lasciando sul nostro territorio cospicue testimonianze, oggetto di iniziative di recupero e di valorizzazione. In Sardegna, dunque, il bilancio dell'impatto ambientale dell'attività mineraria e dell'inquinamento da metalli pesanti è piuttosto ingente, e le strategie di risanamento rivestono quindi un ruolo sempre più sentito e rilevante.

Questo lavoro di tesi è stato svolto in una delle aree della regione più estesamente e intensamente interessate dall'attività estrattiva, ossia l'Iglesiente (Sardegna sud-occidentale). Molti secoli di coltivazione mineraria hanno lasciato sul territorio notevoli impatti ambientali, sia fisici (sbancamenti, accumuli di detriti ed altre modificazioni morfologiche, impoverimento e talora annullamento della copertura vegetale) che chimici (immissione di inquinanti, soprattutto 'metalli pesanti', nelle acque superficiali e nell'ecosistema, con potenziali conseguenze anche per la salute umana). Dopo la chiusura definitiva delle attività (anni 90), la crescente consapevolezza delle problematiche ambientali ha stimolato la ricerca di strategie di recupero e di mitigazione, e sono quindi stati operati i primi interventi a cura dell'IGEA (Interventi GeoAmbientali, società in-house della Regione Sardegna) e condotti studi da parte dell'IGEA stessa e dell'Università di Cagliari. Una delle strategie più adeguate ed efficaci come prospettiva a lungo termine è rappresentata dagli interventi di rivegetazione delle aree degradate, per limitarne l'erosione ad opera degli agenti atmosferici. A questo scopo, è stato tra l'altro condotto un esperimento di rivegetazione di discariche a Campo Pisano (vedi 1.5), utilizzando in particolare il lentisco (*Pistacia lentiscus*).

In questa tesi è stato indagato il sistema suolo-pianta in tutte le sue componenti in siti rappresentativi dell'intera area dell'Iglesiente, allo scopo di comprendere le forme chimiche e mineralogiche in cui i 'metalli pesanti' sono contenuti nei suoli, l'entità della loro mobilitazione e trasferimento alla biosfera, con particolare riferimento al lentisco. Un elemento di particolare novità è rappresentato dallo studio delle soluzioni del suolo in quanto indicatori diretti della mobilità dei metalli; per quanto a noi noto, è la prima volta che in Sardegna vengono condotti studi di questo tipo. Queste informazioni contribuiscono alla comprensione dell'impatto ambientale da 'metalli pesanti' nell'area, e forniscono indicazioni utili per interventi di ripristino.

1.2 Inquadramento geologico

L'Iglesiente, localizzato nella Sardegna sud-occidentale, presenta caratteristiche geologiche peculiari, in particolare la presenza degli affioramenti geologicamente più antichi di tutto il territorio italiano e di cospicui giacimenti metalliferi, un tempo fra i più importanti a livello europeo. Nella successione Paleozoica della zona e delle contigue aree dell'Arburese e del Sulcis sono state riconosciute due unità tettono-stratigrafiche, la prima considerata 'autoctona' e la seconda 'alloctona', entrambe interessate in maniera differente dalla tettonica Ercinica. L'unità autoctona è costituita in gran parte da sedimenti carbonatici di mare basso di età Cambriana (Bechstädt et al., 1988; Pillola et al., 1991). L'unità alloctona consiste essenzialmente di formazioni terrigene con sedimenti di età dal Cambriano superiore, che durante l'orogenesi Ercinica sono sovrascorse sui terreni autoctoni con una direzione di trasporto da nordest (Carmignani et al., 1982). L'esistenza di una diretta connessione geografica tra gli ambienti deposizionali delle serie clastiche del Cambriano superiore e dell'Ordoviciano, oggi in posizione alloctona, e la piattaforma carbonatica del Cambriano inferiore con i suoi sedimenti terrigeni in affioramento nella Sardegna sud-occidentale rimane altamente speculativa. Infatti, una più dettagliata ricostruzione paleogeografica è resa difficile dall'intensa attività tettonica che ha interessato tutta l'area con diverse fasi compressive Paleozoiche, con effetti d'interferenza reciproca. I sedimenti di età Permo-Carbonifera sono piuttosto scarsi, e rari affioramenti di sedimenti Triassici sono stati riscontrati solo nell'area più occidentale, nella zona di Nebida. Non sono noti affioramenti ascrivibili al Mesozoico medio e superiore; i terreni stratigraficamente successivi appartengono all'Eocene, e sono rappresentati da sedimenti che comprendono i ben noti strati carboniferi del bacino del Sulcis. Durante la successiva ingressione marina miocenica, si assiste al locale deposito di sedimenti marini spesso notevolmente fossiliferi. Nell'Oligocene-Miocene, infine, un vulcanismo su larga scala iniziò ad essere attivo lungo le linee di frattura; circa un terzo dell'isola, soprattutto la parte

settentrionale, è attualmente coperta da prodotti vulcanici di età da terziaria a quaternaria (Carmignani et al., 1989). Nella Sardegna sudoccidentale, le vulcaniti sono presenti soprattutto ai margini dei graben del Campidano e del Cixerri, del Sulcis centrale e nordoccidentale e nelle isole di Sant'Antioco e San Pietro. Alle lave ed ignimbriti dell'Oligo-Miocene fanno seguito le vulcaniti alcaline di età compresa tra il Miocene superiore ed il Pleistocene, tra le quali sono specialmente diffusi i basalti.

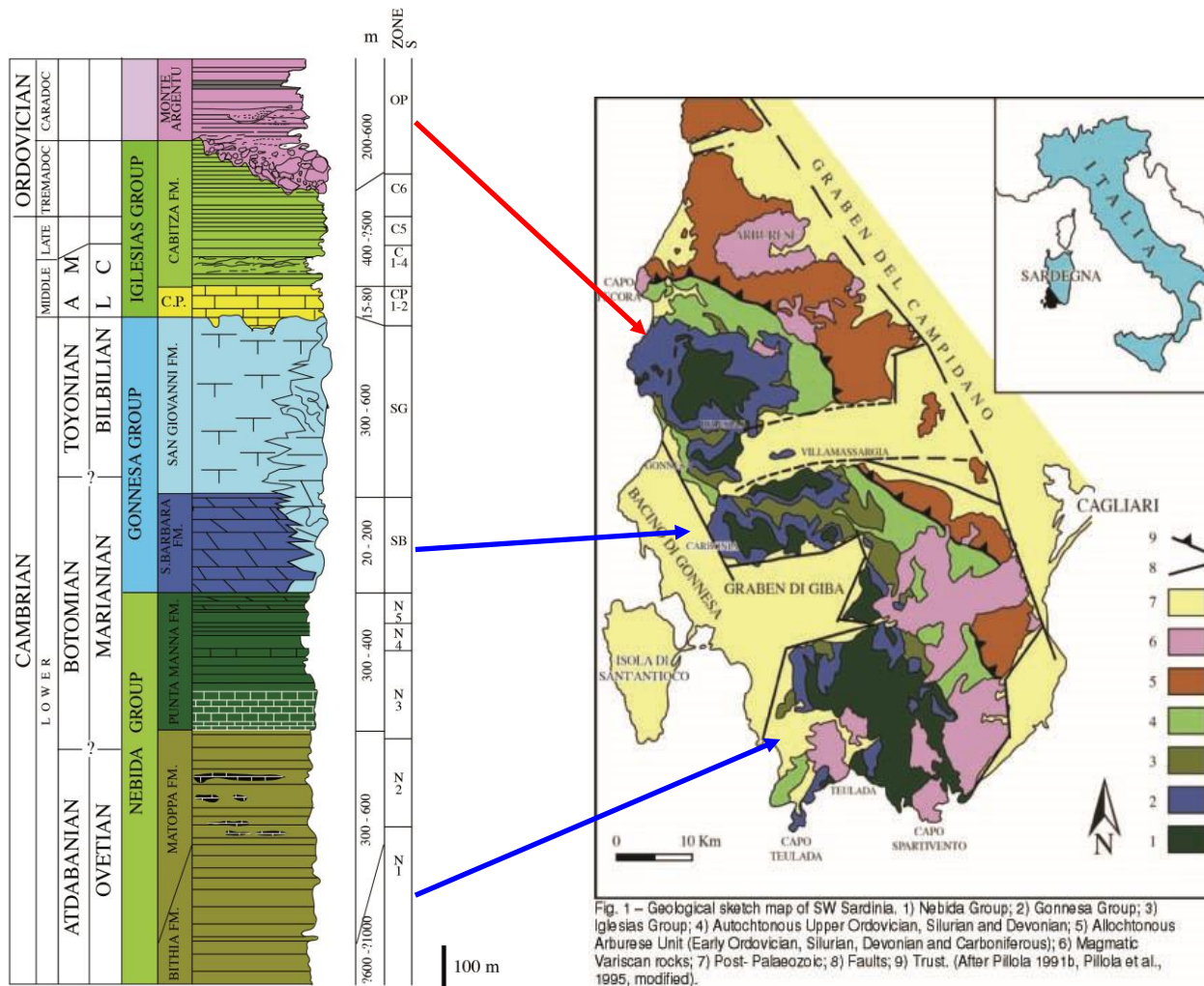
Gli affioramenti specifici sui quali si è sviluppato questo studio sono caratterizzati dal basamento cristallino paleozoico, formato da sequenze di rocce che vanno dal Cambriano inferiore all'Ordoviciano sommitale, che hanno subito diverse fasi di deformazione dovute a movimenti tettonici ed erosione. Pillola (1994) suddivide la successione cambro-ordoviciano inferiore, di origine quasi esclusivamente marina, a partire dai terreni più antichi ai più recenti, in: **Gruppo di Nebida**, **Gruppo di Gonnese** e **Gruppo di Iglesias**.

Il basale **Gruppo di Nebida** (denominato in passato 'Formazione delle Arenarie') consiste in 500 m di rocce siliciclastiche, con carbonati e marne intercalate, ed è suddiviso in Formazione di Matoppa e Formazione di Punta Manna (Pillola, 1994). Quella di Matoppa è la formazione geologica più antica mai datata su basi paleontologiche in Sardegna e anche in Italia. Le associazioni fossilifere più caratteristiche ed importanti (guida per la datazione) sono quelle a trilobiti (Rasetti, 1972; Pillola, 1994 e riferimenti), quelle ad alghe ed archeociati, e raramente resti di echinodermi. La Formazione di Punta Manna è costituita da un orizzonte oolitico alla base, il cui spessore si mantiene per tutto l'Iglesiente Sulcis abbastanza costante. Nonostante siano prevalenti le facies oolitiche e oncolitiche, sono evidenti calcareniti con stratificazione incrociata. L'ambiente di deposizione corrisponde a un ambiente di barriera con sub-ambienti di delta, laguna e spiaggia. La successiva stratificazione è costituita da un'alternanza di arenarie, di calcari più o meno dolomitizzati, di cui alcuni ricchi di frammenti di archeociati, trilobiti, echinodermi e lingulidi. La parte alta della sequenza è caratterizzata da intercalari carbonatici e dolomitici con strutture da disseccamento e tappeti algali. Questo tipo di deposizione corrisponde ad un ambiente lagunare, in cui l'apporto terrigeno si alterna con la deposizione carbonatica con apporto di organismi di mare aperto (Carmignani et al., 1982). L'ambiente deposizionale del Gruppo di Nebida è costituito da un fronte deltizio orientato verso E-SE e caratterizzato da piccole scogliere ad archeociati (Carmignani et al., 1982). Sovrapposto a questa associazione di rocce troviamo il **Gruppo di Gonnese** (denominato in passato il 'Metallifero', in quanto principale sede dei giacimenti piombo-zinciferi), con potenza di 500-700m, in cui terminano gli apporti marini terrigeni e comincia una sedimentazione carbonatica, le cui formazioni caratterizzano il paesaggio in modo suggestivo con rilievi arrotondati ma anche valli piuttosto incise con rotture di pendio e scarpate quasi verticali. Il

Gruppo di Gonnese è diviso in due distinte formazioni geologiche (Pillola, 1994), ovvero in Formazione basale di Santa Barbara e in Formazione sommitale di San Giovanni. Quella di Santa Barbara comprende le classiche facies della Dolomia rigata (alla base), originata in ambiente di deposizione arido associato ad aree di ambiente evaporitico e a periodi di emersione, e le facies della Dolomia grigia (alla sommità), massiva e in eteropia di facies col successivo 'Calcare Ceroide'. La Formazione di Santa Barbara rappresenta il risultato di una dolomitizzazione diagenetica del 'Calcare Ceroide', il quale va a costituire la Formazione di San Giovanni, che si sovrappone o passa in eteropia di facies alle dolomie della formazione precedente. Secondo Bechstädt et al. (1994), la maggior parte di tale Formazione rappresenta il risultato di una sedimentazione in un ambiente di piattaforma inondata, in evoluzione verso una lagunare più profonda. Questo calcare appare interessato da intensi fenomeni carsici che conferiscono grande interesse dal punto di vista speleologico.

Il Gruppo di Iglesias (450 m) comprende il 'Calcare Nodulare' (Formazione di Campo Pisano, 50-80 m) e gli 'Argilloscisti di Cabitza' (Formazione di Cabitza, 400 m). Con la Formazione di Campo Pisano (costituita da argilloscisti rossi e da calcari grigi, rosati o neri con aspetto nodulare) si ha la frammentazione della piattaforma cambriana e il suo definitivo annegamento, in conseguenza dell'attività tettonica distensiva all'inizio del Cambriano medio. I numerosi generi fossiliferi (trilobiti, echinodermi, spicole di spugne, brachiopodi) indicano appunto un ambiente marino neritico non molto profondo e scarsamente ossigenato (Gandin et al., 1987). La serie Cambriana si chiude con la Formazione di Cabitza, che comprende anche l'Ordoviciano basale, nella sua parte più alta. La tipica litofacies è data dagli Argilloscisti di Cabitza, formati da una caratteristica alternanza ritmica molto potente di originarie argilliti e siltiti di vario colore con subordinati livelli arenacei molto fini indicativi di una sedimentazione marina molto profonda. Soltanto alla base si ritrovano rari affioramenti di lenti calcaree dal caratteristico color vinaccia o verdolino arricchite da una paleofauna fossilifera abbondante del Cambriano medio a trilobiti, brachiopodi e carpidi. Il ritrovamento di resti fossili nella parte medio-alta di tale formazione ha permesso di documentare il Cambriano superiore e l'Ordoviciano basale (Barca et al., 1987). Le formazioni cambro-ordoviciane inferiori appena descritte sono state soggette a deformazioni tettoniche e ad erosione prima dell'Ordoviciano superiore, dovute a movimenti precoci dell'Orogenesi Caledoniana ritenuti tipicamente sardi.

CAMBRO-ORDOVICIAN SEQUENCE FROM SW SARDINIA



Pillola et al. (1995) modificata

Sulla base degli studi svolti da numerosi ricercatori, Carmignani et al. (1992) hanno sintetizzato e schematizzato l'evoluzione delle deformazioni nell'Iglesiente in quattro punti principali:

- Fase Sarda (Ciclo Caledonico), con blandi piegamenti secondo assi E-O nell'intervallo Arenigiano-Caradociano (Ordoviciano);
- Prima fase ercinica, con blande pieghe E-O che accentuano le precedenti;
- Seconda fase ercinica, con pieghe dirette circa N-S accompagnate da intensa foliazione molto inclinata;
- Terza fase ercinica, con modeste deformazioni con direzioni assiali variabili.

Nell'Iglesiente meridionale le strutture più evidenti che interessano i sedimenti cambriani sono costituite da grandi pieghe dirette E-O, mentre in quello nord-occidentale si hanno pieghe di varia dimensione con direzioni N-S che interessano anche i terreni dell'Ordoviciano. Nell'Iglesiente nord-occidentale l'interferenza tra questi due sistemi di pieghe ha dato luogo ad un affioramento delle formazioni del Gruppo di Nebida a forma di quadrilatero che, circondato dal più recente Gruppo di Gonnese, dà luogo al cosiddetto 'Anello Metallifero'. Al di sopra delle formazioni cambro-ordoviciane poggia in discordanza angolare la 'Puddinga Ordovicianica', definita Formazione di Monte Argentu (200-300 m). Segue la Formazione di Monte Orri (100-150 m), potente sequenza di siltiti grigie, argilliti e arenarie fini, proprie di un ambiente deposizionale da costiero a marino di acque basse. La successiva formazione di Portixeddu (50-100 m) è formata principalmente da siltiti ed argilliti grigio-verdastre. Le siltiti contengono anche pirite e noduli fosfatici. L'Ordoviciano si chiude con la Formazione di Rio San Marco (Leone et al., 1991), strati di brecce e conglomerati con clasti di vulcaniti basiche alternati a siltiti grigie e nere ed argilliti silicee.

Gli affioramenti di sedimenti appartenenti al Paleozoico superiore, così come terreni di età più recente, nell'Iglesiente sono scarsamente presenti. Peraltro in associazione all'Orogenesi Ercinica, durante il Paleozoico medio, si esplicò un'intensa attività magmatica plutonica che ha condotto alla messa in posto del batolite granitico sardo-corso. La rilevante azione termica di contatto indotta sulle formazioni preesistenti, con gli scambi chimici avvenuti tra il magma e l'incassante, ha prodotto una vasta gamma di litofacies termometamorfiche caratteristiche, determinando nuove concentrazioni metallifere e arricchendo quelle preesistenti. Verso la fine del Carbonifero, contemporaneamente all'attività magmatica e tettonica ercinica si esplicarono intensi processi erosivi, dovuti principalmente ad un progressivo sollevamento dell'isola, spianando notevolmente la catena ercinica appena formata e portando il rilievo sardo ad una veloce maturazione, costituendo il penepiano post-ercinico. I primi sedimenti depositi dopo lo sconvolgimento ercinico sono costituiti dai depositi continentali clastici fluvio-lacustri del Bacino di San Giorgio, segnalati per la prima volta da Gambera (1897). La successione è costituita da non più di 30 m di conglomerati, arenarie quarzose e dolomie di origine detritica. Essa viene attribuita al Carbonifero superiore (Cocozza, 1967) grazie ai resti di una ricca macroflora fossile (piante superiori) e confermata da Del Rio (1973) mediante lo studio della microflora fossile (spore e pollini). Dopo la deposizione dei sedimenti marini del Trias Medio (non oltre 50 m) che poggiano direttamente sul Paleozoico, tutto il territorio è stato soggetto a condizioni di continentalità (emersione). In questo periodo si è sviluppato un intenso processo di carsificazione delle rocce calcaree del Gruppo di Gonnese (paleokarst), il quale ha avuto un ruolo fondamentale nella minerogenesi paleozoica (Padalino et al.,

1972). I terreni più recenti appartengono all'Età Quaternaria e sono costituiti da depositi recenti formati principalmente da dune costiere e accumuli di sabbie litorali (localizzati principalmente lungo la costa) e da depositi esclusivamente alluvionali, prodotti dall'accumulo detritico fluviale per erosione dei vicini rilievi paleozoici (a est lungo il limite con il Campidano). I depositi carbonatici del Cambriano inferiore nella Sardegna sudoccidentale possono essere paragonati con notevole precisione alle successioni Triassiche-Giurassiche inf. delle Alpi e dell'Italia peninsulare (Cocozza e Gandin, 1990). Mineralizzazioni a Pb-Zn si rinvencono sia nelle piattaforme Triassiche alpine, che nella piattaforma Cambriana sarda. La maggior parte dei corpi minerari del Cambriano sardo, sia barite che solfuri, sono contenuti in orizzonti stratigrafici ben determinati, le cui facies sedimentarie e la cui paleogeografia ne controllano strettamente la distribuzione e la localizzazione. Tali mineralizzazioni sono in relazione inoltre con i seguenti periodi di instabilità della piattaforma carbonatica stessa:

- durante la deposizione della parte più alta della Formazione di Punta Manna e alla base della Formazione di Santa Barbara, gli eventi tettonici causarono l'isolamento della piattaforma e la comparsa di successioni di slope (scarpate), a loro volta fortemente frammentate;
- durante la deposizione della Formazione di San Giovanni, si formarono localmente sia brecce che filoni sedimentari, particolarmente nell'Iglesiente occidentale;
- nell'intervallo transizionale tra la Formazione di San Giovanni e quella di Campo Pisano, la piattaforma viene variamente smembrata e quindi collassa.

A causa della forte tettonica tensionale, sono difficili le stime delle generali variazioni contemporanee del livello del mare. Una trasgressione si manifesta nella parte basale della sequenza (Formazione di Matoppa), mentre nella parte superiore della stessa Formazione e nella successiva Formazione di Punta Manna si può osservare un generale trend regressivo. Il massimo grado di regressione venne raggiunto durante l'inizio della sedimentazione del Gruppo di Gonnese. Le sequenze di mare profondo di quest'epoca sono a carattere locale e dovute a fenomeni di subsidenza tettonica di bacini intra-*shelf* ed intra-piattaforma. La trasgressione generalizzata a scala dell'intera piattaforma in quest'epoca, potrebbe essere stata causata da una maggiore subsidenza oppure da un aumento eustatico del livello del mare. Lo sviluppo relativamente uniforme delle facies del 'Ceroide' indicherebbe un controllo eustatico di questa trasgressione. La successiva importante trasgressione del Cambriano medio (Formazione di Campo Pisano) è probabilmente da mettere in relazione alla forte instabilità tettonica, benché la distribuzione uniforme ed estesa della facies tipo Campo Pisano denota anche un controllo eustatico. A causa delle condizioni essenzialmente

subtidali, è difficile effettuare una stima climatica e affermare che ci sia stato un chiaro cambio climatico in questa parte del Cambriano.

1.3 Cenni sulle mineralizzazioni

Alla base della genesi della maggior parte delle mineralizzazioni, specialmente se molto antiche come gran parte di quelle sarde, esiste un comune denominatore rappresentato da una multipla storia minerogenetica, con continue evoluzioni e sovrapposizioni di eventi che concorrono alla trasformazione delle mineralizzazioni primitive dal punto di vista strutturale, composizionale e geochimico, portando allo sviluppo di consistenti corpi mineralizzati.

In Sardegna il complesso avvicinarsi di eventi geologici straordinariamente diversificati in un arco di tempo di 600 milioni di anni, ha favorito la realizzazione di processi minerogenetici che hanno portato alla formazione dei più cospicui giacimenti di minerali d'Italia, fra i più importanti a livello europeo, di cui quelli verificatisi nel Paleozoico sono i più importanti. Nella sequenza autoctona della Sardegna sudoccidentale, in particolare nell'area intorno alla cittadina di Iglesias, in cui l'attività mineraria è stata presente per lungo tempo, esistono numerosi giacimenti a piombo, zinco e bario, alcuni dei quali potrebbero ancor oggi rivestire un interesse economico (Boni, 1985; Arribas et al., 1990; Boni et al., 1992), pur se l'attività estrattiva è definitivamente cessata negli anni '90 (vedi 1.4). Tali giacimenti sono estremamente variabili in dimensioni, aspetto e situazione geologica, poiché sono il risultato di processi deposizionali e diagenetici distinti, nonché di molteplici eventi di rimobilizzazione. All'interno dei sedimenti Cambriani si rinvencono anomalie metalliche ampiamente diffuse lungo orizzonti stratigrafici ben determinati, che diventano delle vere e proprie mineralizzazioni dal significativo valore economico.

I più antichi eventi mineralizzanti identificati con certezza sono costituiti da mineralizzazioni singenetiche di tipo stratoide a solfuri di Fe-Pb-Zn e di barite presenti nel Gruppo di Nebida, al passaggio tra la parte superiore della Formazione di Punta Manna e quella inferiore della Formazione di Santa Barbara (Gruppo di Gonnese), nelle cosiddette 'Alternanze' con la presenza di sedimenti sia clastici che carbonatici. In queste litofacies la barite, in corpi dallo spessore massimo di un metro, si presenta microcristallina, e dà luogo con la dolomia a caratteristiche strutture zebbrate. Secondo Gandin et al. (1974), la barite veniva depositata in piccoli bacini evaporitici ad alto pH, simili a quelli delle odierne zone di *sabkha*, paludose e salate tipiche dei climi aridi. I solfati si originavano quindi da fluidi marini, come testimoniano gli isotopi dello zolfo e dello stronzio, i cui valori isotopici appunto corrispondono a quelli delle acque marine Cambriane. I solfuri massivi, che si rinvencono nella sinclinale d'Iglesias, ma anche in altre zone dell'Iglesiente e raramente nel Sulcis, sono costituiti in prevalenza da pirite-marcasite a tessitura botroidale e in

misura minore da blenda microcristallina associata a piccole percentuali di galena, così pure da pirite-sfalerite alla base della piattaforma carbonatica, nella cosiddetta facies della Dolomia Rigata con importanti esempi di mineralizzazioni come Genna Luas, Campo Pisano e Seddas Moddizzis. Nella Formazione di San Giovanni, soprattutto nella facies del Calcare Ceroide, si osservano differenti tipi di mineralizzazioni *strata-bound* costituite da associazioni a blenda-pirite-galena, che hanno dato luogo a depositi minerari estremamente importanti dal punto di vista economico, quale il complesso di Monteponi. Una costante di tali mineralizzazioni è l'alto rapporto tra la galena e la blenda al top del Ceroide. Le concentrazioni economiche nella Formazione di San Giovanni hanno tenori inferiori (solo 4-5% Zn+Pb) rispetto ai solfuri massicci della Formazione sottostante di Santa Barbara, ma sono più importanti e hanno una maggiore continuità. Dal punto di vista genetico (Boni, 1985) queste mineralizzazioni di tipo *strata-bound* sono riferibili al tipo *Mississippi Valley*. Come sottolinea Boni (1994), dalla valle di Iglesias a quella di Acquaresi si conoscono almeno tre 'orizzonti' *strata-bound* riccamente mineralizzati, la cui delimitazione è data solo dalla rilevanza economica delle masse a solfuri. Alla base della Formazione di San Giovanni sono presenti anche delle piccole mineralizzazioni legate alla facies del calcare nero (Boni, 1994) con spessori massimi di 20 m, ricche in Zn (anche oltre il 10-15%, secondo Brusca e Dessau, 1968) e scarse in Pb. Dal punto di vista economico, secondo Boni (1994) le mineralizzazioni più importanti della Formazione di San Giovanni sono quelle connesse a fenomeni di diagenesi tardiva entro la matrice o il cemento di brecce, caratterizzate da un'alta concentrazione di Zn che tende ad aumentare verso ovest del bacino. Le brecce, suddivise in *brecce interne* e *brecce esterne*, controllano la mineralizzazione, con una maggiore ricchezza in solfuri in quelle interne. A seguito della Fase Sarda, si è prodotta un'erosione delle formazioni Cambriane (Padalino et al., 1972; Pretti et al., 1978) e lisciviazione delle importanti mineralizzazioni in esse incassate. Tutto ciò ha portato alla formazione di accumuli di ematite (con anche 20-25% in Fe, Coccozza et al., 1974) alla base della Puddinga Ordovicianica. Al contatto con i sottostanti calcari cambriani, lenti di ematite particolarmente pura (Fluminese), barite con galena, cerussite, talora sfalerite, sono abbastanza diffuse, ed hanno avuto anche una certa importanza economica. Successivamente, si sono avute delle deposizioni metallifere vulcano-sedimentarie che ricorrono dove i terreni appartenenti al Siluriano presentano maggiore continuità. Un altro evento mineralizzante è legato all'Orogenesi Ercinica e particolarmente all'attività magmatica plutonica. Caratteristiche di questo periodo sono le mineralizzazioni legate al metamorfismo termico di contatto delle facies carbonatiche del Gruppo di Gonnese già riccamente mineralizzate. In questo contesto, a carico delle rocce carbonatiche cambriane ed in qualche misura anche di quelle Siluro-Devoniane si sono sviluppati a varie intensità i processi di *skarnizzazione*, ben noti in generale per l'associazione con mineralizzazioni. In questi casi il contributo della roccia

magmatica è quello di ‘portatore’ e/o ‘concentratore’ di metalli. In tali processi, hanno un ruolo fondamentale diverse sostanze volatili (come H₂O, HCl, HF, H₂S, CO₂) e i fusi magmatici silicatici, in cui viene favorita la cristallizzazione di minerali economicamente importanti, ed un disparato numero di caratteristici minerali di ganga di esclusivo interesse scientifico. In genere, si schematizzano questi processi in tre stadi (Einaudi e Burt, 1982):

- *stadio metamorfico* - interessa la porzione periferica e sterile, che si trova all’immediato contatto con la roccia intrusiva;
- *stadio metasomatico* – interessa la porzione con fasi minerali (prevalentemente ossidi e silicati), legata all’interazione fra volatili magmatici e rocce incassanti;
- *stadio idrotermale* – interessa la porzione con formazione di solfuri e altri minerali a medesima genesi idrotermale, distribuita entro le cavità lasciate libere durante la cristallizzazione dei silicati primari.

Aponte et al. (1988) hanno suddiviso gli skarns della Sardegna sudoccidentale in due tipi:

- a) *Contact metamorphic types*, lungo discontinuità tra varie litologie;
- b) *Vein types*, disposti in fratture.

Tali litofacies presentano mineralizzazioni di Pb-Zn-Cu-Fe, con fluorite e barite. Le mineralizzazioni più importanti sotto tutti i punti di vista sono legate agli stadi tardo-*metasomatico* ed *idrotermale*. Quelle a solfuri sono caratterizzate da galena, sfalerite, calcopirite, pirite, pirrotina e bornite, con scarse arsenopirite, bismutinite, wolframite e scheelite. Tali minerali si presentano generalmente massivi, raramente in cristalli ad eccezione della pirite, che può raggiungere le dimensioni di 1 cm, e soprattutto della calcopirite, in cristalli perfetti grandi fino a 3 cm. Le mineralizzazioni sono caratterizzate da manifestazioni filoniane mineralizzate prevalentemente a fluorite e barite, accompagnate da galena e sfalerite, con talora associati argento nativo, solfuri e solfosali sempre di Ag.

A partire dal Permo-Carbonifero in Sardegna si assiste ad una fase di continentalità e di grande erosione che ha causato principalmente una rimobilizzazione supergenica delle preesistenti mineralizzazioni. Particolarmente caratteristiche di questo periodo risultano, soprattutto nel Calcare Ceroide, le mineralizzazioni dovute fondamentalmente all’attività di natura carsica (Brusca e Dessau, 1968; Padalino et al., 1972). Tali processi hanno mobilizzato i metalli già presenti concentrandoli ed insediandoli nello stesso incassamento con geometrie variabili dei corpi, per lo più di aspetto colonnare e di notevoli dimensioni (oltre i 100 m). Nell’insieme, le mineralizzazioni prodotte dalle fenomenologie carsiche sono caratterizzate dalla presenza di galena, smithsonite, emimorfite, cerussite, barite, calcite, dolomite, aragonite, solfuri misti (pirite-marcasite-sfalerite-

galena-calcocite) e fluorite. Queste mineralizzazioni risultano estremamente diffuse entro l'*Anello Metallifero* dell'Iglesiente, ed i migliori esempi si hanno a Monteponi e San Giovanni.

1.4 Inquadramento geografico, climatologico, fitosociologico e ambientale

1.4.1 Inquadramento geografico

L'area oggetto di studio ricade dal punto di vista amministrativo nei comuni di Iglesias e Gonnese, e appartiene alla provincia di Carbonia-Iglesias. Essa coincide in buona parte con il bacino idrografico del rio San Giorgio, che ha un'estensione di circa 2563 ha. I riferimenti cartografici sono costituiti dal Foglio n. 555 dell'I.G.M. in scala 1:25.000 di 'Iglesias'. L'area presenta una notevole complessità dal punto di vista geomorfologico. In essa si ritrovano morfologie proprie del sistema fluviale e forme tipiche collinari; nel paesaggio dominato da micro e macro forme di natura antropica, l'affioramento paleozoico costituisce l'elemento di maggior spicco e forma l'ossatura dell'intera area. Lo sfruttamento dei giacimenti minerari ha profondamente influenzato il paesaggio, la crescita dei centri urbani, lo sviluppo della viabilità e delle infrastrutture. L'estrazione del minerale si è svolta prevalentemente in gallerie, creando inevitabilmente numerose discariche di sterili di coltivazione ancora oggi presenti nel territorio. Nell'analisi multitemporale svolta da Zavattoni et al. (2006) viene evidenziata l'entità del cambiamento del paesaggio naturale in relazione all'attività mineraria. Nel ventennio 1955/1977, periodo di forte produttività per la crescente richiesta di materie prime necessarie alla ricostruzione post bellica, le discariche minerarie passarono dai 109 ha occupati nel 1955 ai 147 ha del 1977, mentre i bacini di decantazione raddoppiarono l'area di propria pertinenza passando da 34 a 77 ha. Nel ventennio successivo (1977/1998) le discariche minerarie perdono ben 37 ha a favore principalmente di un aumento di copertura della macchia mediterranea e della gariga, in accordo con la diminuzione della produzione fino alla chiusura definitiva degli impianti. Attualmente l'area si presenta con un centro urbano in espansione da una parte, mentre dall'altra persistono tutt'ora alcune attività agropastorali ad opera di piccoli privati e qualche azienda agricola di piccole-medie dimensioni, che si inseriscono in serie vegetazionali residuali, macchie di derivazione e pratelli.

Storia delle miniere. L'importanza del bacino minerario di Iglesias risale ai tempi dei Fenici e Cartaginesi; l'avvio delle coltivazioni in sotterraneo va attribuito ai Romani (scavi di Is Cungiass - galena ad alto contenuto di Ag), che scavarono stretti pozzi fino alla profondità di 100 metri sotto il piano di campagna. La caduta dell'impero romano segnò un decadimento nell'attività estrattiva

della zona, che riprese a fiorire nel Medioevo sotto il dominio Pisano. La stessa città di Iglesias venne fondata dai Pisani nel 1324 in seguito allo sviluppo straordinario delle coltivazioni minerarie. Gli Aragonesi, succeduti ai Pisani nel governo della Sardegna, mostrarono verso l'attività estrattiva uno scarso interesse, e nel XVII secolo l'attività mineraria, ormai in declino, era limitata all'estrazione di piccole quantità di galena. Sotto il controllo sabaudo il settore minerario riprese nuovo vigore, e nel 1829 nel Monte San Giovanni furono scoperti giacimenti di particolare interesse. Fu a partire dal 1850 che l'attività produttiva del comparto minerario si attestò su un livello industriale. In quell'anno i siti minerari di Monteponi vennero affidati alla 'Società di Monteponi – Regia Miniera presso Iglesias' che diede notevole impulso ai lavori minerari diventando vera leader nel settore estrattivo grazie all'efficienza e all'avanguardia delle attrezzature e dei macchinari che utilizzava. Il primo conflitto mondiale segnò un periodo di arresto dell'attività estrattiva, legato allo stato di emergenza con chiusura dei mercati, mancanza di materiali di ricambio, di combustibili e di forza lavoro che era stata chiamata alle armi. Negli anni 50 del XX secolo, dopo la seconda guerra mondiale, ci fu una grande ripresa per la grande richiesta di materie prime necessarie alla ricostruzione del paese. Successivamente, gli anni 70-80 furono segnati da una crisi crescente, che culminerà nel 1996 con la chiusura definitiva del distretto minerario a causa degli alti costi di gestione (Fadda, 1997). Con il Decreto Ministeriale 16 ottobre 2001 G.U. n.265 del 4/11/2001 viene istituito il Parco geominerario storico e ambientale della Sardegna, comprendente un'area di 3.771 Kmq dove l'Iglesiente, assieme a Sulcis e Guspinese, rappresenta l'area più grande (65% dell'intera superficie del Parco) e allo stesso tempo più rappresentativa per diffusione, diversità e importanza delle attività minerarie, così come per aspetti naturalistici e archeologici (Boi et al., 1995).

Impatto ambientale. Nel corso dei molti secoli di attività estrattiva, le misure di prevenzione ambientale sono state molto limitate; successivamente alla chiusura delle miniere sono iniziate le opere di messa in sicurezza e bonifica ambientale, tutt'ora in corso. Nelle aree minerarie i materiali che compongono il substrato sono estremamente vari: sterili di coltivazione e di laveria, fanghi di decantazione ed elettrolisi, spesso eterogenei per composizione chimica e granulometria. Le discariche di coltivazione sono per lo più costituite da materiali grossolani che non hanno subito alcuna trasformazione dopo il processo di estrazione, e che sono quindi sterili prodotti dal trattamento idrogravimetrico o decantazione (8 bacini di sterili). I depositi di scorie e fanghi (6 depositi di fanghi) derivati dai procedimenti industriali (mineralurgici e metallurgici di piombo e zinco) costituiscono invece pericolose fonti di contaminazione per i territori circostanti. In entrambi i casi l'inquinamento deriva principalmente dai processi di ossidazione dei solfuri, che rilasciano 'metalli pesanti', principalmente zinco e piombo, ma anche mercurio, arsenico, cadmio e cromo.

Come conseguenza, si osserva una diffusa contaminazione del territorio (Boni et al., 1999), che interessa in particolare i corpi idrici, e in particolare il bacino del Rio San Giorgio (Cidu et al., 2005, 2009).

In questa sede ci limiteremo a descrivere due zone: il bacino di sterili di Campo Pisano e la palude di Sa Masa, entrambe oggetto di campionamento per le analisi riportate in questo lavoro.

La palude di Sa Masa è situata lungo una linea di faglia al confine tra formazioni rocciose paleozoiche, mesozoiche e cenozoiche, ed occupa una superficie di circa 200 ha. Si estende sotto il rilievo di Guardia Manna (48 m slm) alla confluenza di due corsi d'acqua: il Rio San Giorgio ed il rio Sa Cabriola (ruscello alimentato dai reflui civili che parte da Bacu Abis con il nome di Rio Morimenta), che insieme appartengono a un bacino imbrifero di circa 7200 ha. La palude si estende dall'entroterra fino al complesso di dune sabbiose a ridosso del mare del Golfo del Leone. I suoi principali immissari (Riu Gonnese e Riu Sa Cabriola, con relativi affluenti) hanno per oltre un secolo convogliato al suo interno acque ricche di metalli pesanti, provenienti dalle vicine miniere di San Giovanni e di Sedda Modditzi e da vari altri siti minerari. In particolare, l'avvio dell'attività estrattiva segnò per la palude l'inizio del progressivo ricoprimento del fondo dovuto alla terra e agli scarti della miniera riversati dai torrenti immissari, mentre la superficie paludosa aumentò notevolmente con l'entrata in esercizio della galleria Umberto I (1885), che dopo un primo periodo di assestamento riversava in Sa Masa non meno di 60000 m³ di acqua al giorno e tonnellate di detriti grossolani. Tra l'altro, nei periodi di mercato sfavorevoli, le partite di minerale invenduto stazionavano anche per lungo tempo sui piazzali di carico, dove erano soggette all'azione di dilavamento da parte delle acque meteoriche, per cui un corteo di metalli pesanti in soluzione o in sospensione veniva riversato nel Rio San Giorgio e trasportato fino alla palude.

Nel cantiere minerario di Campo Pisano sono presenti vasche di stoccaggio dei residui fini di trattamento del minerale. Questi materiali, nominalmente 'sterili', in realtà contengono Pb e Zn in quantità ambientalmente rilevanti. Durante l'attività mineraria, le vasche venivano periodicamente svuotate, riversando i materiali, attraverso il rio San Giorgio, nella palude di Sa Masa. Ai piedi della miniera sono presenti due dighe realizzate per il contenimento degli sterili minerari. Gli argini di tali dighe venivano realizzati mediante deposizione di materiale fini (torbide) per mezzo di tubazioni. È evidente che i materiali non stabilizzati, non vegetati, sono destinati a subire l'azione gravimetrica accentuata dal dilavamento provocato dalle acque meteoriche.



Fig. 1.4.a: panoramica della valle di Iglesias dalla località Pozzo S. Barbara.



Fig. 1.4.b: Campo Pisano, bacino di sterili.



Fig. 1.4.c: palude Sa Masa.

1.4.2 Inquadramento climatico

Le caratteristiche climatiche della zona sono quelle del comparto sud occidentale della Sardegna, tra i più caldi e aridi dell'isola. Il manifestarsi delle precipitazioni e l'andamento termometrico determinano il carattere bistagionale del clima, tipico delle aree mediterranee. Il clima è caratterizzato da temperature relativamente alte anche durante i mesi invernali: valori massimi delle

medie annuali intorno ai 25°C e valori minimi intorno ai 5°C (dati della stazione meteo di Iglesias/Monteponi, <http://my.meteonetwork.it/station/srd025/statistiche>). L'intensità dei venti dominanti, il maestrale soprattutto in inverno e lo scirocco e il levante frequenti nella stagione estiva, e l'alta eliofania determinano una consistente escursione termica annua che si attesta intorno ai 15/18° C. Le precipitazioni meteoriche (800 mm/annui) sono distribuite nel corso dell'anno in modo irregolare, ma registrano per la zona elevati indici di intensità nelle medie a lungo termine. Dicembre è, in genere, il mese più piovoso, mentre la stagione estiva è caratterizzata da scarsa o addirittura assente piovosità. Questa situazione climatica è fortemente influenzata dal mare che lambisce la costa occidentale, e dalla vicinanza sia con la regione Saharo-Arabica a sud che con quella macaronesica ad occidente. Come noto l'Isola si trova in piena area climatica mediterranea, ed è dominata dalle correnti aeree occidentali, che investono quindi in pieno l'Iglesiente, così come tutta la costa occidentale della Sardegna, determinando condizioni climatiche particolarmente miti. Le condizioni climatiche dell'area appaiono legate ai campi barici che insistono sul mediterraneo centro-occidentale. In particolare, l'anticiclone delle Azzorre e quello russo-siberiano caratterizzano con le loro oscillazioni l'andamento climatico stagionale. Sul territorio isolano affluiscono infatti, dai centri anticiclonici, masse d'aria di differente natura che subiscono modificazioni di vario tipo e danno luogo a perturbazioni locali o a rafforzamenti di perturbazioni di provenienza africana, atlantica o europea continentale. Per quanto riguarda l'Anticiclone delle Azzorre, questo si caratterizza come un'area di alta pressione che si instaura sul Mediterraneo, in particolare nel periodo estivo, ed è responsabile della lunga siccità estiva che caratterizza questa regione. Le peculiarità del clima dell'Iglesiente sono dovute, oltre che alla sua posizione occidentale, che lo espone al libeccio, ponente e maestrale, anche all'orografia. Le valli del Campidano e del Cixerri definiscono i confini orientale e meridionale dell'Iglesiente, isolando la subregione dal resto della Sardegna e contribuendo a determinarne la peculiarità bioclimatologica. Da un punto di vista bioclimatico l'area rientra nel macroclima Mediterraneo, bioclina Mediterraneo Pluvistagionale Oceanico. Il termotipo è compreso tra il termomediterraneo superiore e il mesomediterraneo superiore, mentre l'ombrotipo è tra il secco superiore e il subumido inferiore (Rivas-Martinez et al., 1999; 2002).

Per quanto concerne il pedoclima, l'area rientra nel regime di umidità xerico (sezione di controllo dell'umidità del suolo asciutta in tutte le sue parti per almeno 45 giorni consecutivi nei 4 mesi seguenti il solstizio estivo, ed umida in tutte le sue parti per almeno 45 giorni consecutivi nei 4 mesi seguenti il solstizio invernale) e nel regime di temperatura termico (temperatura annua compresa tra 15 e 22 °C) (Soil Survey Staff, 2010).

1.4.3 Inquadramento fitosociologico

Le serie di vegetazione presenti nell'area in studio possono essere così riassunte (Bacchetta et al., 2009)

Località Campo Pisano:

- Serie sarda occidentale, calcicola, termomediterranea del leccio (*Prasio majoris-Quercetum ilicis chamaeropetosum humilis*)
- Serie sarda calcifuga, termo-mesomediterranea della sughera (*Galio scabri-Quercetum suberis*)

Località Sa Masa:

- Geosigmeto sardo psammofilo, termomediterraneo dei sistemi dunali litoranei (*Cakiletea*, *Ammophiletea*, *Crucianellion maritimae*, *Malcolmietalia*, *Juniperion turbinatae*)

La serie sarda del leccio con palma nana predilige i calcari mesozoici costieri e le arenarie ad altitudini non superiori ai 100 m s.l.m. quindi del piano fitoclimatico termomediterraneo superiore con ombrotipi dal secco superiore al subumido inferiore. Nella subass. *chamaeropetosum humilis* (Bacchetta et al., 2004) sono inquadrati i microboschi termofili a *Juniperus phoenicea* subsp. *turbinata* e *Quercus ilex* nello strato arboreo. Nello strato arbustivo sono presenti *Chamaerops humilis*, *Pistacia lentiscus*, *Tamus communis*, *Smilax aspera*, *Rubia peregrina*, *Asparagus acutifolius* e *Prasium majus*. Lo strato erbaceo è meno abbondante e comprende *Arisarum vulgare*, *Carex distachya* e *Cyclamen repandum*. Le cenosi di sostituzione sono rappresentate: dalla macchia a *Pistacia lentiscus* e *Chamaerops humilis* (*Pistacio-Chamaeropetum humilis*); dalle garighe a *Cistus creticus* subsp. *eriocephalus* (*Dorycnio pentaphylli-Cistetum eriocephali*); dalle praterie emicriptofitiche delle associazioni *Scillo-obtusifoliae-Bellidetum sylvestris* e *Asphodelo microcarpi-Brachypodietum retusi*; dalle comunità terofitiche della classe *Tuberarietea guttatae*. La serie della sughera si sviluppa anche in corrispondenza di superfici di estensione limitata. La caratterizzazione floristica dello stadio maturo è composta da mesoboschi a *Quercus suber* con *Q. ilex*, *Viburnum tinus*, *Arbutus unedo*, *Erica arborea*, *Phillyrea latifolia*, *Myrtus communis*, *Juniperus oxycedrus* subsp. *oxycedrus*. Lo strato erbaceo è caratterizzato da *Galium scabrum*, *Cyclamen repandum*, *Ruscus aculeatus*. La vegetazione forestale è sostituita da formazioni arbustive riferibili all'associazione *Erico arboreae-Arbutetum unedonis* e da garighe a *Cistus monspeliensis* e *C. salviifolius*, seguono prati stabili emicriptofitici della classe *Poetea bulbosae* e pratelli terofitici riferibili alla classe *Tuberarietea guttatae*.

Vegetazione Mineraria. Le aree ex-minerarie sono caratterizzate da un substrato eterogeneo, che comprende sia le litologie naturali dell'area, che i residui dell'attività industriale. Tali aree, prima

ancora dell'instaurarsi dei processi pedogenetici, sono state colonizzate prevalentemente da comunità erbacee di gariga che si distinguono nettamente da quelle dei territori circostanti. Tali comunità sono composte da terofite sia sui substrati limoso-argillosi dei settori pianeggianti e consolidati delle discariche minerarie (Aggr. A *Centaureum erythraea* e *Bellium bellidioides*), sia su scarpate ghiaiose a scarsissima coerenza con alte concentrazioni di metalli pesanti (Aggr. a *Jasione montana* e *Rumex bucephalophorus*). Da vari studi (Angiolini e Bacchetta, 2003) emerge come buona parte delle entità floristiche presenti nei territori che circondano le aree minerarie risultino capaci di crescere su substrati inospitali e contaminati, dove possono formare popolamenti consistenti per estensione e copertura vegetale. Queste garighe sono particolarmente interessanti da un punto di vista biogeografico per l'elevato numero di endemismi tra cui *Ptilostemon casabonae*, *Euphorbia cupanii*, *Limonium merxmulleri*, *Iberis integerrima*, *Echium anchusoides*, *Scrophularia canina* subsp. *bicolor*. Per queste cenosi, (Angiolini et al., 2005) è stata proposta una nuova alleanza endemica sardo-corsa (*Ptilostemono casabonae-Euphorbion cupanii*) che si distingue in chiave ecologica oltre che corologica, per la capacità di insediarsi su substrati arricchiti in metalli pesanti.



Ptilostemon casabonae



Rumex bucephalophorus

L'endemismo *Genista sulcitana* Vals. può formare garighe e macchie basse sulle discariche di sterili e sui bacini di flottazione. Una volta che le formazioni vegetali pioniere hanno favorito la stabilizzazione delle discariche, su queste inizia a formarsi un suolo embrionale e possono subentrare piante più esigenti e meno tolleranti all'inquinamento, come i cisti. I substrati fini delle dighe sterili, così come quelli delle discariche, si presentano poco adatti alla vita dei vegetali, e vengono colonizzati solo in tempi lunghi da una flora pioniera metallo-tollerante. Questa, a differenza di quella che occupa i substrati grossolani, è caratterizzata in gran parte da piante che prediligono i terreni umidi. Infine, sui materiali che si trovano in una situazione di ancor minore igrofilia, esternamente all'area di impluvio, ritroviamo il *Resedo-Limonietum merxmulleri*, associazione vegetale esclusiva del territorio di Iglesias.



Genista sulcitana Vals (fonte CCB)



Resedo-Limonietum merxmulleri

Geosigmeto sardo, psammofilo, termomediterraneo dei sistemi dunali litoranei (*Cakiletea*, *Ammophiletea*, *Crucianellion maritimae*, *Malcolmietalia*, *Juniperion turbinatae*). Caratteristico di spiagge, dune oloceniche mobili o stabilizzate. Il substrato tipico è rappresentato da ghiaie, sabbie e limi dei depositi alluvionali, colluviali eolici e litorali, nel piano fitoclimatico termomediterraneo, con diversi tipi di vegetazione che tendono a distribuirsi parallelamente alla linea di battigia, identificando diverse situazioni ecologiche in relazione alla distanza dal mare e alla diversa granulometria del substrato. La vegetazione psammofila geofitica ed emicriptofitica vede comunità perenni dominate da piante specializzate, ascrivibili alle medesime unità superiori di vegetazione (classe *Ammophiletea*), ma occupanti ambienti ecologicamente diversi e influenzati da un gradiente decrescente di salinità. La vegetazione psammofila camefitica è rappresentata da garighe primarie che si sviluppano nei settori più continentali della duna: *Helichrysum italicum* subsp. *microphyllum* subsp. *tyrrhenicum*, *Armeria pungens*, *Ononis natrix* subsp. *ramosissima*, *Scrophularia ramosissima* ed *Ephedra distachya*. La vegetazione forestale psammofila, sulle dune è costituita da boscaglie a *Juniperus oxycedrus* subsp. *macrocarpa*, riferibili all'associazione *Pistacio-Juniperetum macrocarpae*. Si tratta di microboschi a dominanza di *Juniperus oxycedrus* subsp. *macrocarpa*, costituiti da fanerofite cespitose sclerofilliche quali *Pistacia lentiscus*, *Rhamnus alaternus* e *Juniperus phoenicea* subsp. *turbinata*. Frequenti le specie lianose ed in particolare *Smilax aspera*, *Rubia peregrina*, *Clematis cirrhosa*, *Prasium majus*, oltre alle geofite *Ruscus aculeatus* e *Asparagus acutifolius*. La vasta depressione della palude di Sa Masa si presenta, di norma, come un'uniforme e monocromatica distesa di canne (*Phragmites australis*), ma nella parte più prossima al mare, quindi caratterizzata da una maggiore salinità, si trova il genere salicornia, lo statice (*Limonium*) e il giunco (*Juncus maritimus*). La monotonia della piatta e uniforme distesa è talvolta spezzata da diversi cromatismi offerti dallo sviluppo di tife (*Typha angustifolia* e *Typha latifolia*), scirpi (*Holoschoenus australis*, *Bolboschoenus maritimus*), tamerici (*Tamarix* sp. pl.),

giunchi (*Juncus acutus*, *Juncus inflexus*), zigolo (*Cyperus longus*), carice (*Carex sp. pl.*), equisetolo (*Equisetum litorale*), piantaggine (*Plantago crassifolia*).

Macchie di derivazione. Le macchie di derivazione sono formazioni piuttosto variegata che presentano differenze morfo-strutturali in relazione allo stadio dinamico e ai trascorsi del territorio, con relativa presenza di specie come *Pistacia lentiscus*, *Erica arborea*, *Arbutus unedo*, *Calicotome villosae*, *Olea europaea* var. *sylvestris*, *Cistus ssp*, organizzate in coperture mosaicate e intervallate da pratelli di varia natura. Sui substrati prevalentemente calcarei, predominano formazioni riconducibili all'associazione *Clematido cirrhosae-Pistacietum lentisci* Arrigoni e Di Tommaso 1991 (Arrigoni et al., 1991) e *Asparago albi-Euphorbietum dendroidis* Biondi e Mossa 1992 (Biondi e Mossa, 1992; Biondi e Bagella, 2005), mentre su altre litologie predominano arbusteti calcifughi riconducibili all'*Erico arboreae-Arbutetum unedonis* Molinier 1937 e *Pistacio lentisci-Calicotometum villosae* Biondi, Filigheddu e Farris 2001. Sporadica ma non eccezionale, la presenza di microboschi climatofili ed edafoxerofili a dominanza di *Olea europaea* var. *sylvestris* e *Pistacia lentiscus*. Questi sono gli aspetti più xerofili degli oleeti sardi, presenti anche *Euphorbia dendroides*, *Asparagus albus* e *Chamaerops humilis*. Nello strato erbaceo frequenti *Arisarum vulgare* e *Umbilicus rupestris*. Ulteriori formazioni sostitutive sono date dalle garighe a *Cistus monspeliensis* e *C. salviifolius*, prati stabili emicriptofitici della classe *Poetea bulbosae* e pratelli terofitici riferibili alla classe *Tuberarietea guttatae*.

1.5 Materiali e metodi

Scelta dei punti di campionamento

La zona di studio è stata preliminarmente oggetto di un'indagine conoscitiva finalizzata all'individuazione di aree rappresentative, in cui eseguire i campionamenti dei suoli, di *Pistacia lentiscus* L. e delle soluzioni interstiziali nei suoli. Questa indagine, condotta anche sulla base di dati pregressi prodotti da IGEA (Interventi Geo Ambientali), ha portato all'individuazione di tre aree omogenee ritenute rappresentative di situazioni d'interesse per l'intero territorio, mostrate in Fig. 1.5.a:

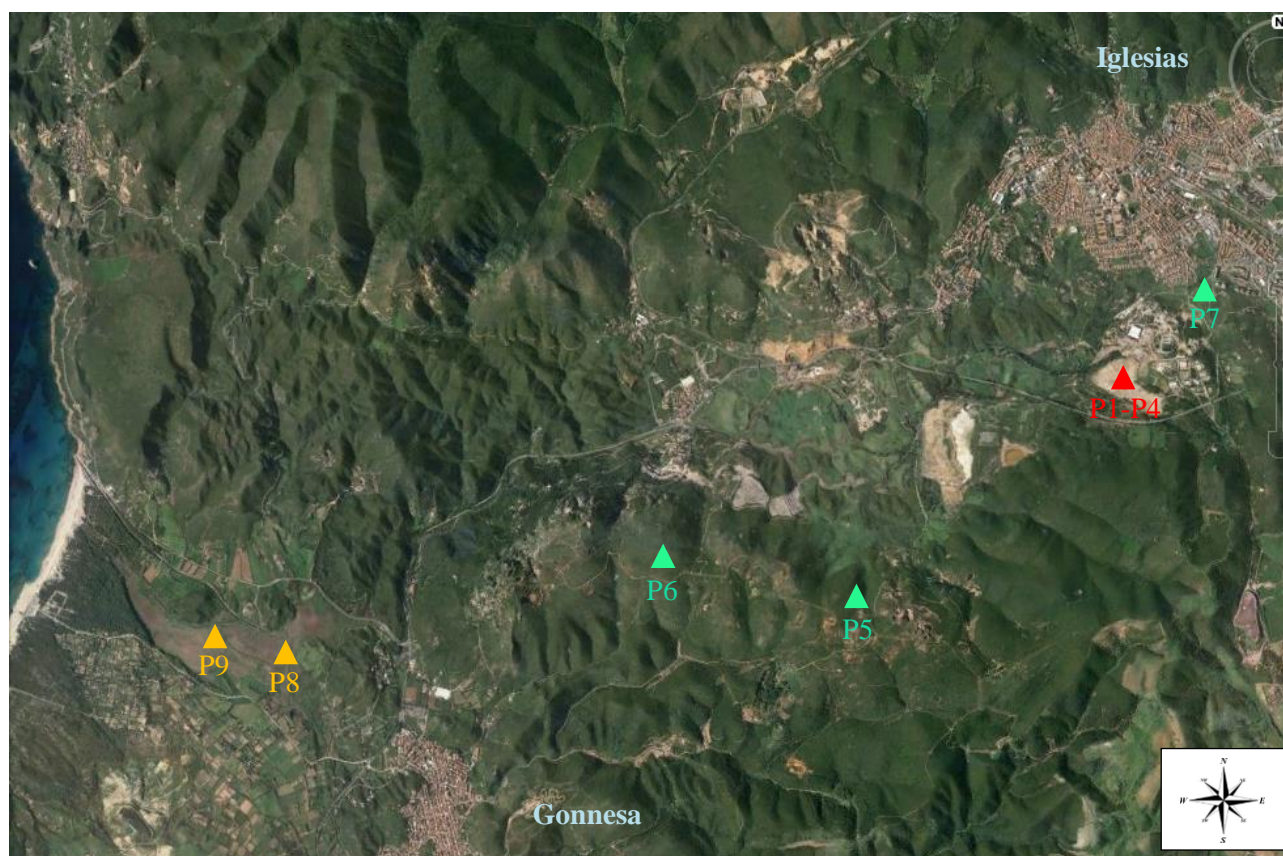
a) gli accumuli di sterili minerari di Campo Pisano, che rappresentano uno dei centri di pericolo dell'area, in cui precedentemente è stata condotta una sperimentazione finalizzata alla rivegetazione del bacino da parte di un gruppo di ricerca dell'Università di Cagliari (Bacchetta et al., 2012). La

sperimentazione è stata condotta attraverso la piantumazione di 10 parcelle di terreno con esemplari di *Pistacia lentiscus* L. e *Scrophularia canina* L. ssp. *bicolor* (Sm.) Greuter. sottoposte a diversi trattamenti con l'uso di ammendanti diversamente combinati, e valutando poi il grado di vitalità delle plantule; in questo sito sono stati indagati 4 punti, descritti con le sigle P1 – P2 – P3 – P4;

b) tre punti rappresentanti suoli naturali in posto sviluppati su rocce dell'*Anello Metallifero* (serie cambrica mineralizzata; Dolomia e Calcare cerroide), caratterizzati quindi da un'anomalia geochimica di Pb, Zn e altri metalli. I tre siti, dislocati nella parte meridionale, rispetto al centro abitato di Iglesias, dell'*Anello Metallifero*, si trovano in corrispondenza delle località di Serra Merareddu (P5), Pozzo Santa Barbara (P6), e Su Pizzu Becciu (P7);

c) la palude di Sa Masa (P8 – P9), prospiciente la località costiera di Funtanamare, che rappresenta il collettore finale delle acque che drenano il bacino idrografico del Rio San Giorgio formato dalla valle di Iglesias (a nord) e dalla zona carbonifera (a sud).

Fig. 1.5.a: Foto satellitare con i punti di campionamento.



Legenda:

- ▲ sterili minerari a Campo Pisano (P1, P2, P3, P4)
- ▲ suoli naturali su rocce dell'*Anello Metallifero* (P5, P6, P7)
- ▲ palude di Sa Masa (P8, P9)

In linea di principio, in ogni punto è stato programmato il campionamento di:

- suoli;
- porzioni di radici, fusto e foglie di individui di *P.lentiscus*, ossia una delle due specie con le quali è stata condotta la sperimentazione di Bacchetta et al. 2012. Sono stati campionati 5 individui in ogni sito, per tener conto della variabilità intraspecifica e ottenere una media rappresentativa, in due distinti momenti dell'anno in relazione alle diverse condizioni vegetative;
- fluidi del suolo attraverso la sistemazione *in situ* dei campionatori (lisimetri e rizometri) per il prelievo periodico durante il periodo piovoso tra autunno, inverno e primavera.

Peraltro, per i motivi successivamente descritti, il campionamento di *P.lentiscus* è stato eseguito solo nei punti P3, P6, P7 e P9, mentre i fluidi del suolo sono stati raccolti nei punti P1, P3, P5, P6 e P9.

In ogni punto di campionamento sono stati aperti uno o più profili pedologici. A Campo Pisano, peraltro, non sono stati campionati suoli naturali, ma quattro parcelle oggetto della predetta sperimentazione, il cui substrato è costituito da cumuli di sterili derivanti dai fanghi di flottazione. Non si può quindi parlare in questo caso di profili pedologici in senso stretto. E' stata comunque osservata una zonazione verticale, in base alla quale è stato eseguito il campionamento.

1.5.1 Suoli

Descrizione, campionamento e pretrattamento. I suoli sono stati descritti, in accordo con Schoeneberger et al. (2002), in profili pedologici aperti a mano, e classificati secondo la Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2010) ed il World Reference Base for Soil Resources (IUSS Working Group WRB, 2007).

I campionamenti sono stati effettuati per orizzonti pedologici o per livelli significativi (di suoli o sedimenti), e sono sia di tipo 'indisturbato' che di tipo 'disturbato'. Il campione 'indisturbato' è costituito da un parallelepipedo di suolo prelevato dall'orizzonte e conservato in modo tale che rimanga inalterato rispetto al suo orientamento nello spazio e alla sua condizione *in situ*, per poterne eseguire delle sezioni sottili e studiarle al microscopio ottico; il campione 'disturbato' è costituito da una certa quantità di suolo incoerente (circa 2 Kg) prelevato orizzonte per orizzonte, su cui effettuare le analisi fisico-chimiche di routine e specifiche dei suoli. I campioni di suolo disturbato, portati in laboratorio, sono stati essiccati all'aria, vagliati con setaccio a maglia da 2 mm e trasferiti in barattoli per lo stoccaggio; un'aliquota di circa 15 g è stata macinata con giare e sfere in agata per le analisi chimiche di routine e quelle specifiche per i metalli.

Analisi fisiche e chimiche di routine ('Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo', Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale n. 248, 21.10.1999 – Serie generale)

Analisi granulometrica o tessiturale (Metodo Gazzetta Ufficiale II.5, Determinazione della granulometria per setacciatura ad umido e sedimentazione (metodo della pipetta)):

20 g di suolo setacciato a 2 mm (terra fine) in provettone da 250 ml, si porta a volume di 200 ml con una soluzione in acqua deionizzata di $(\text{NaPO}_3)_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e si agita per una notte in agitatore orizzontale; si trasferisce in cilindri di vetro graduati, portando a volume di 500 ml con acqua deionizzata e riponendo i cilindri in vasca d'acqua deionizzata termostata; agitato manualmente il campione in sospensione con un'asta (sistema dei levigatori), si cronometra, dalla fine dell'agitazione manuale, il tempo di attesa necessario, dell'ordine dei minuti, alla prima deposizione corrispondente alla frazione di limo fine e argilla (secondo una Tabella che stabilisce i tempi di attesa in rapporto alla temperatura dell'ambiente del sistema e alla profondità di prelievo nel cilindro di 10 cm; da 6'14" per 10 °C, a 3'48" per 30 °C) e si prelevano 10 ml di sospensione con pipetta, che trasferiti in capsula di vetro sono essiccati in stufa a 105 °C; si attendono 6 ore di deposizione per il prelievo della seconda frazione corrispondente all'argilla; si prelevano a profondità indicata dalla suddetta Tabella, in base alla temperatura del sistema e alle 6 ore di deposizione, 10 ml di sospensione che vengono trasferiti in capsula di vetro e fatti essiccare in stufa a 105 °C; si setaccia il restante campione in soluzione con 2 setacci sovrapposti in ordine decrescente di dimensione delle maglie (200 µm per la sabbia grossa e 50 µm per la sabbia fine); si lava da residui di limo e argilla con abbondante acqua deionizzata; si trasferiscono le 2 distinte frazioni granulometriche in 2 contenitori, messi ad essiccare in stufa a 105 °C; ad avvenuto essiccamento, si pesano le diverse frazioni granulometriche, per il calcolo delle stesse in rapporto a 1000 g.

Misurazione del pH in H_2O (Metodo III.1 Gazzetta Ufficiale, Determinazione del grado di reazione (pH)):

A 10 g di terra fine si aggiungono 25 ml di acqua deionizzata, si mette ad agitare per 2 ore in agitatore magnetico o orizzontale, si misura il pH con elettrodo e pHmetro nel surnatante.

Misurazione del pH in KCl (Metodo III.1 Gazzetta Ufficiale, Determinazione del grado di reazione (pH)):

A 10 g di terra fine si aggiungono 25 ml di soluzione 1 M di KCl, si mette ad agitare per 2 ore in agitatore magnetico o orizzontale, si misura il pH con elettrodo e pHmetro nel surnatante.

Misurazione del Calcare Totale o Carbonati (Metodo V.1, Gazzetta Ufficiale - Determinazione del 'calcare totale'):

Saggio qualitativo su una piccola aliquota di campione di suolo in un becker con soluzione 1:1 di HCl; in base alla violenza minore o maggiore della reazione dovuta al tenore di carbonato, si pesano rispettivamente 5 g, 1 g o 0.5 g di campione in beuta di vetro, per evitare problemi pratici col calcimetro durante la misurazione, ad esempio la fuoriuscita del liquido da uno dei vasi comunicanti; inserita una provetta cilindrica contenente 10 ml di soluzione 1:1 di HCl dentro la beuta (A, di Fig. 1.5.1.a) col campione, si chiude il sistema con apposito tappo collegato al calcimetro e, inclinando lentamente la beuta, si fa fuoriuscire la soluzione al suo interno; la reazione tra la soluzione di HCl e il carbonato presente nel campione sprigiona della CO₂ che fa abbassare il livello dell'acqua del tubo graduato (B, di Fig. 1.5.1.a); si continua ad agitare la beuta fino a completo sviluppo della reazione; quindi si eguaglia la pressione interna a quella esterna portando l'acqua del contenitore D (Fig. 1.5.1.a) allo stesso livello di quella del tubo B (Fig. 1.5.1.a) con movimenti verticali fino a stabilizzare i menischi di livello e poter eseguire la lettura sul tubo graduato del volume di CO₂ sviluppata; in base alla temperatura ambiente annotata per ogni campione, al peso del campione e alla lettura sul tubo graduato, si ottiene il valore dei carbonati, secondo l'espressione:

$$C = V_0 * 0.0044655 * 1000 / M$$

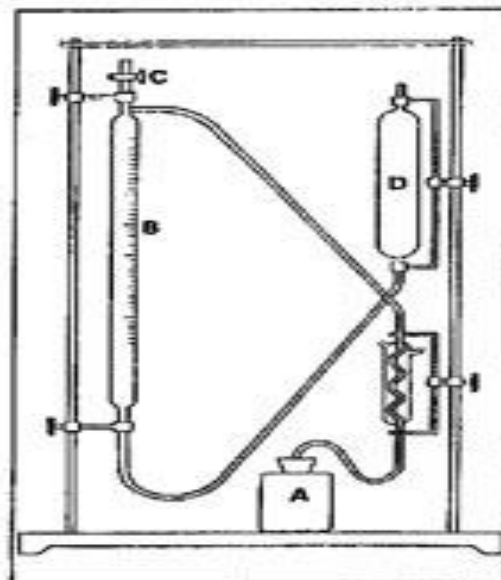
dove

C = contenuto totale di carbonato, espresso in g/Kg

V₀ = in ml, volume di CO₂ sviluppata, corretto a °C e alla pressione atmosferica di 101.325 kPa

M = massa del campione di terra fine, espressa in g.

**Fig. 1.5.1.a: Calcimetro
di Dietrich-Fruehling**



Misurazione del Carbonio Organico (Metodo VII.3 Gazzetta Ufficiale - Determinazione del carbonio organico (Metodo Walkley-Black) - modificato e certificato con procedura interna presso i laboratori AGRIS (Regione Sardegna), Cagliari):

A 0.5 g di campione macinato in provettoni di vetro con tappo, si aggiungono 5 ml di soluzione di bicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$, all'8% vol.) e 10 ml di acido solforico (H_2SO_4 , puro al 96%); i provettoni vengono riposti nel mineralizzatore per 30 minuti a 135 °C, tolti e messi a freddare in una vasca d'acqua; si porta a volume di 100 ml con acqua deionizzata, si versano le soluzioni ottenute in provettoni di plastica da centrifuga con tappo, si fanno centrifugare per 3 minuti; i campioni sono pronti per la lettura allo spettrofotometro; l'ordine di lettura allo strumento prevede per primo il Bianco (con i soli reagenti) e 5 soluzioni standard a diversa concentrazione (75, 150, 250, 500, 1000 μ l) preparate da una soluzione al 5% di Glucosio (5 g in 100 ml di acqua deionizzata); successivamente si procede alla lettura della concentrazione di carbonio nei campioni allo Spettrofotometro.

Basi di scambio e Capacità di Scambio Cationico (Metodo XIII.2, Gazzetta Ufficiale - Determinazione della capacità di scambio cationico con bario cloruro e trietanolammina):

A 2,5 g di campione di terra fine, in provettoni da centrifuga col tappo, si aggiungono 30 ml di soluzione di cloruro di bario (100 g di $BaCl_2$ e 22.5 ml di trietanolammina TEA a pH 8.2, tamponato con soluzione di HCl, 1 moli/L, per un volume di 1000 ml); si agita per 60 minuti e si centrifuga per 15 minuti; dopo filtrazione le soluzioni vengono analizzate all'ICP-OES per le concentrazioni dei cationi Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+ ; si aggiungono poi 30 ml di acqua deionizzata per il lavaggio del campione, si agita per 20 minuti in agitatore orizzontale; dopo 5 minuti di centrifugazione, si scarta il surnatante e si aggiungono 30 ml di soluzione di solfato di magnesio

(12,324 g di $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, in 1000 ml di acqua deionizzata), si agita per 5 minuti, si centrifuga per 10 minuti e dopo filtrazione si procede all'analisi della nuova soluzione all'ICP-OES del catione Mg^{2+} , dato utilizzato per il calcolo della capacità di scambio del Mg^{2+} nei confronti del Ca^{2+} . Il dato si esprime in millequivalenti per 100 grammi di suolo (meq/100 g equivalenti a centimoli di carica per chilogrammo di suolo $\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$).

Dall'estratto in 'pasta satura' (Metodo IV.2, Gazzetta Ufficiale - Determinazione del contenuto di Sali solubili in acqua):

Conducibilità elettrica, cationi solubili, anioni (cloruri, solfati e nitrati)

Si dispone in una ciotola una certa aliquota (circa 100 g) di campione di terra fine e con piccole aggiunte di acqua deionizzata si mescola fino ad imbibire il campione in modo uniforme. Si copre la ciotola e si lascia a riposo per una notte. Quindi si rimescola la pasta ottenuta e si aggiungono piccole quantità di acqua deionizzata in modo da ottenere una consistenza fluida, brillante, che scorra bene quando presa con la spatola, raggiungendo il 'punto di saturazione' quando si osserva la presenza di acqua libera praticando un solco con la spatola. La pasta satura così preparata si filtra immediatamente sotto vuoto con l'utilizzo dell'imbuto di Buchner, ottenendo quindi l'estratto raccolto in bottigliette di vetro, che verrà utilizzato per le analisi della Conducibilità elettrica con un Elettrodo apposito e un Conduttimetro (Metodo IV.1, Gazzetta Ufficiale), e di elementi solubili in acqua come i cationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ e K^+) con l'utilizzo dell'ICP-OES o del Cromatografo Ionico, i cloruri (Cl^-), i solfati (SO_4^{2-}) e i nitrati (NO_3^-) con l'utilizzo del Cromatografo Ionico.

Mineralizzazione con attacco acido per digestione a Microonde (Metodo XI Gazzetta Ufficiale - Metalli Pesanti. Modificato con procedura interna presso i laboratori ENEA UTPRA – GEOC, Casaccia di Roma (Brunori et al., 2005; Pinto et al., 2010)):

La mineralizzazione fa parte delle tecniche cosiddette 'distruttive' che permettono la totale demolizione delle componenti organiche e inorganiche del campione, fino ad ottenere tutti gli elementi in soluzione (Colombo, 2002). La metodica presenta svantaggi legati all'uso di strumentazioni relativamente complesse e costose (Amonette et al., 1994), inoltre è piuttosto laboriosa, e richiede molta attenzione da parte dell'operatore per l'uso di reagenti tossici pericolosi per la salute; tuttavia la tecnica dà in genere risultati più affidabili rispetto agli attacchi 'a sistema aperto', e rappresenta la metodologia ufficiale per la determinazione dei metalli pesanti nel suolo secondo la Società Italiana di Scienza del Suolo (D.M. 13/09/1999, Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo. G.U. 248 21/10/1999). In questo lavoro, la mineralizzazione dei campioni di

suolo è stata eseguita con l'uso di una miscela di acidi forti in digestore a microonde (Milestone Ethos 1).

Il campione macinato è stato pesato (circa 0,25 g) direttamente all'interno di appositi contenitori per il digestore a microonde (vessels di teflon), nei quali sono stati aggiunti nell'ordine:

- 5 ml di acido nitrico (HNO_3 , 69%)
- 2 ml di acido fluoridrico (HF , 69%)
- 1 ml di acido perclorico (HClO_4 , 70%)

I contenitori vengono chiusi ermeticamente e posti all'interno del microonde con programma dedicato a 4 steps, con temperatura e potenza crescenti:

STEP	POTENZA	TEMPO	TEMPERATURA
1°	250 w	5'	75 °C
2°	400 w	10'	120 °C
3°	750 w	10'	180 °C
4°	250 w	5'	150 °C

Gli acidi aggiunti nel contenitore a chiusura stagna non evaporano e quindi restano nelle stesse proporzioni alla fine del ciclo di mineralizzazione. Questo metodo di mineralizzazione con le microonde viene pertanto definito 'a sistema chiuso' (a temperatura e pressione controllati), e come accennato è di gran lunga preferito al 'sistema aperto' perché, oltre a ridurre i tempi di attacco a circa 50 minuti, si evita la considerevole perdita per volatilizzazione di alcuni elementi, come i composti organici del mercurio. L'attacco viene terminato con l'aggiunta di altre aliquote di HNO_3 (2 ml) e HClO_4 (1 ml) su piastra riscaldante a 230°C sotto cappa, portando quasi a secchezza il campione dopo ogni aggiunta, per far evaporare elementi di disturbo per la successiva analisi spettroscopica (ICP-OES), il cui principio di funzionamento è riportato al paragrafo 1.5.2. (pagina 36). In ogni ciclo di mineralizzazione è stato incluso un campione certificato (NIST 2710) e un bianco (i soli acidi), indispensabile per calcolare i limiti di rivelabilità dello strumento (detection limit), e per individuare eventuali contaminazioni nella procedura analitica. Attacco ed analisi sono

state condotte nei laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra di Cagliari. Poiché questa procedura prevede l'attacco su piastra riscaldante, il Hg volatilizza e non può essere analizzato all'ICP-OES come gli altri metalli; si è utilizzato quindi uno strumento specifico (vedi AMA 254, pagina 37), presso i laboratori dell'ENEA Casaccia di Roma.

Indice di disponibilità per le piante di metalli pesanti (Metodo XII.1 Gazzetta Ufficiale - Indici di disponibilità per le piante di Metalli Pesanti in suoli non acidi):

Il metodo prevede l'estrazione dei metalli da suoli non acidi con una soluzione di acido dietilentriamminopentacetico (DTPA)/calcio cloruro (CaCl_2)/trietanolammina (TEA) a pH 7.3.

Soluzione estraente. Preparata con 14.92 g di trietanolammina, 1.97 g di DTPA e 1.46 g di $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 1000 ml di acqua Milli-Q, tamponata a pH 7.3 con soluzione 1:1 di HCl.

Si procede all'estrazione con 20 g di suolo vagliato e l'aggiunta di 40 ml di soluzione estraente in contenitori posti per 2 ore in agitazione oscillante; quindi si procede alla filtrazione con filtri di carta tipo Whatman 40 ottenendo una soluzione per l'analisi strumentale all'ICP-OES dei metalli estratti.

I risultati in mg/L sono utilizzati per il calcolo della concentrazione dei metalli in mg/Kg secondo l'espressione:

$$C = A \cdot D \cdot V / m$$

dove:

C = contenuto del metallo nel suolo (mg/Kg)

A = concentrazione del metallo nella soluzione del campione (mg/L)

D = fattore di diluizione

V = volume finale espresso in ml

m = massa del campione di terra fine (g).

Test veloce di mobilità (metodo elaborato da Pinto et al., 2010 presso i laboratori dell'ENEA UTPRA – GEOC, Casaccia di Roma):

La metodica c.d. del 'test veloce' fornisce, attraverso una titolazione, una valutazione relativamente rapida e semplice della mobilità dei metalli in un sito contaminato (Pinto et al., 2010). Il test si basa sul viraggio di una soluzione titolante a base di Dithizone (difenilthiocarbazone, DZ), un composto

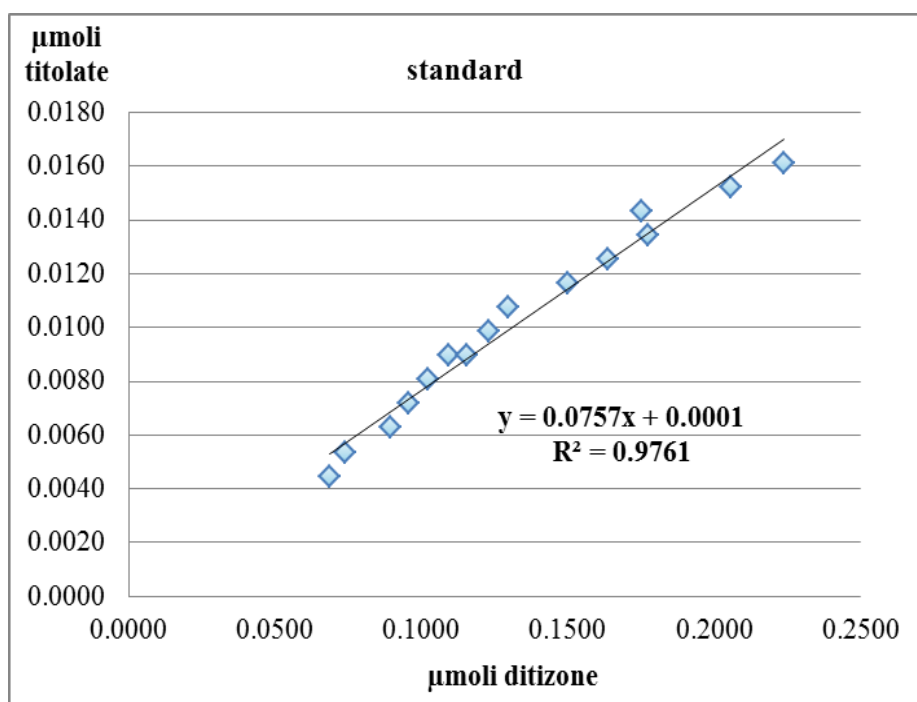
organico ampiamente utilizzato, soprattutto in passato, per la determinazione colorimetrica dei metalli pesanti (Sandell, 1959). Il dithizone crea complessi in particolare con i metalli Cd, Pb, Cu, Zn, quindi il test fornisce un valore semiquantitativo della mobilità complessiva di tutti i metalli.

Il punto di forza del metodo è che si tratta di uno screening ‘veloce’ applicabile direttamente in campo a un numero consistente di campioni per individuare le aree dove è maggiore la mobilità, e quindi potenzialmente la biodisponibilità, dei metalli, in prospettiva di analisi quantitative più accurate quali le estrazioni sequenziali o le estrazioni in DTPA e EDTA. Rispetto ad altri sistemi di screening veloce sul campo, il test di Pinto et al. risulta meno complesso e più specifico in termini di frazione di suolo analizzata, e impiega reagenti di moderata tossicità, che applicando le dovute precauzioni non creano particolari problemi di sicurezza (Pinto et al., 2010). Il test viene comunque ripetuto in laboratorio sui campioni di suolo, con una replica e con 2 diversi tempi di agitazione con la soluzione estraente, uno a 5 minuti e uno a 60 minuti, per verificare che il breve tempo di agitazione (5 minuti) applicabile in campagna dia lo stesso risultato ottenuto con agitazione prolungata (60 minuti) in laboratorio. Per l'esecuzione del test occorre preparare tre soluzioni:

- **una soluzione estraente**, preparata con 141 g di trisodio citrato ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e 19 g di idrossilamina cloridrato ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) disciolti in 1 L di acqua Milli-Q e il pH regolato a 9.3 con l'aggiunta di ammoniaca (NH_3 al 30%). La scelta di questa soluzione tampone è strettamente legata alla sua capacità di estrarre i metalli che formano i complessi con il dithizone (Zn, Cu, Cd e Pb).
- **una soluzione standard**, preparata a partire da soluzioni commerciali (Carlo Erba) di Cd, Cu, Pb e Zn a titolo noto (in questo caso 1000 mg/l). Normalmente si opera con una concentrazione di 1 mg/l per ogni metallo, ottenuta aggiungendo l'opportuna quantità di soluzione del metallo (nel nostro caso, 100 μl) a 100 ml di acqua Milli-Q acidificata con 1% di acido nitrico HNO_3 superpuro.
- **una soluzione titolante**, prodotta sciogliendo circa 3 mg di dithizone in 10 ml di toluene, o metilbenzene C_7H_8 , (il peso del dithizone deve essere annotato con precisione, poiché è necessario per il calcolo preciso delle concentrazioni). Si ottiene così una soluzione concentrata che ha validità di due giorni se conservata in frigorifero; per le titolazioni viene usata una soluzione diluita ottenuta prelevandone 1 ml e portando a volume, in un matraccio da 50 ml, con toluene.

Si procede con l'estrazione pesando circa 0,5 g di campione macinato (anche qui è importante riportare per ogni campione il valore preciso della pesata), che viene posto in provette da centrifuga (BD Falcon) in cui si aggiungono 30 ml di soluzione estraente. Ogni campione viene pesato 4 volte in 4 diverse aliquote; 2 verranno messe in agitatore rotante END-OVER-END per 5 minuti e 2 per 60 minuti; dopo agitazione i campioni vengono posti in centrifuga a 4000 giri per 10 minuti. La soluzione, con i metalli mobili estratti, viene filtrata con filtri da 0,45 µm in polipropilene prima di procedere con la titolazione. La reazione di titolazione viene fatta avvenire all'interno di provette di vetro (materiale idoneo per l'uso del toluene), dove viene aggiunto, oltre all'aliquota di campione, 1 ml di soluzione estraente e 100 µl di NH₃. I metalli (Cd, Cu, Pb e Zn) che hanno affinità con il ditizhione formano con esso complessi di colorazione rosa intenso. Via via che si aggiunge il titolante si osserva un passaggio al viola e infine al grigio (viraggio della soluzione). I campioni che contengono quantità molto elevate di metalli mobili presentano difficoltà di titolazione, richiedendo volumi eccessivi di titolante; è opportuno in questi casi diluire procedendo per tentativi (1/10, 1/100, 1/1000) fino a quando la soluzione diviene 'titolabile'. La soluzione standard viene utilizzata per ottenere una retta di calibrazione, titolando volumi diversi della stessa soluzione a concentrazione nota (1 mg/L o ppm). Nella tabella e nella figura seguenti si riportano i dati di standardizzazione utilizzati in questo lavoro, e la corrispondente retta di taratura. Si notino il valore soddisfacente del coefficiente di correlazione ($R^2 = 0,976$), e il valore molto basso (0,0001) dell'intercetta.

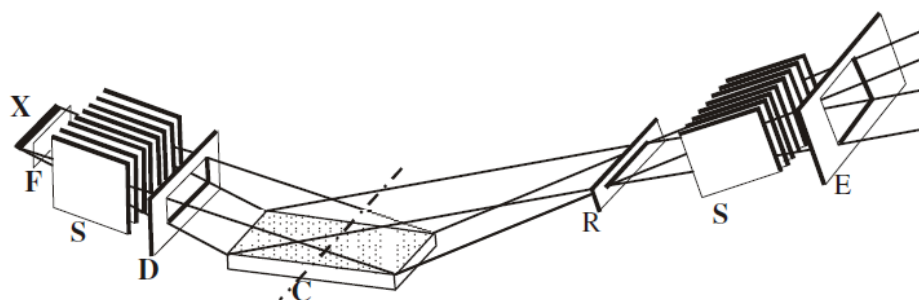
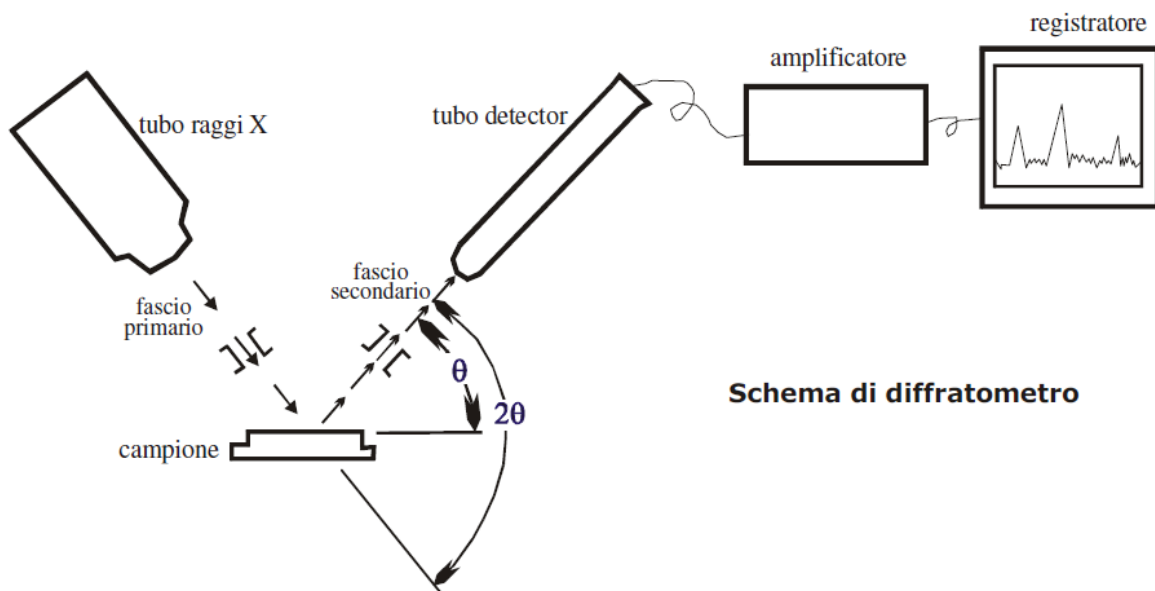
µmol DZ titolante	µmol M ⁺⁺ titolate
0.0684	0.00447472
0.0737	0.00536967
0.0895	0.00626461
0.0956	0.00715956
0.1024	0.00805450
0.1092	0.00894945
0.1229	0.00984439
0.1297	0.01073933
0.1502	0.01163428
0.1638	0.01252922
0.1775	0.01342824
0.1154	0.00895216
0.1753	0.01432346
0.2055	0.01521868
0.2237	0.01611389



Analisi fisiche e chimiche specifiche

X Ray Diffractometer (XRD)

La diffrattometria a raggi X è uno strumento molto utile per determinare la composizione mineralogica delle rocce sedimentarie. Si possono determinare, con questa metodologia, non solo le singole specie minerali ma anche, in qualche caso, ottenere una determinazione semiquantitativa dei diversi minerali presenti. Ciò è importante specialmente per le rocce argillose per le quali le normali pratiche petrografiche diventano insufficienti. Un fascio monocromatico di raggi X che attraversa una fase solida interagisce con gli atomi che costituiscono il minerale stesso, producendo un fascio secondario misurabile per valori discreti dell'angolo di incidenza, per i quali i raggi X riemessi risultano in fase. Questo fenomeno è noto come diffrazione, e può essere rappresentato come una riflessione del fascio di raggi X sui piani reticolari.



cammino dei raggi X in un diffrattometro di polveri. Da: X = sorgente lineare, attraverso F = filtro, S = fenditura di Soller, D = fenditura di divergenza, C = campione di polveri, R = fenditura di focalizzazione, S = fenditura di Soller, E = fenditura (che elimina i raggi X diffusi), fino al contatore

L'equazione generale (equazione di Bragg) è la seguente:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

dove n = numero intero,

λ = lunghezza d'onda RX,

d = distanza tra i piani reticolari (Å), θ = angolo di incidenza

La diffrattometria delle polveri è il metodo generalmente usato nello studio dei materiali sedimentari. Il campione si riduce in polvere sottile (1-50 micron), e si colloca in un apposito contenitore piatto (c.d. 'lastrina'), che viene posta nel diffrattometro. La geometria del

diffratometro è tale che soltanto i grani dei minerali i cui piani reticolari sono paralleli alla superficie del portacampione potranno contribuire al fascio secondario di riflessione che arriverà al detector. I fasci diffratti che arrivano sul detector sono riportati come picchi su una carta, o acquisiti in forma digitale. Per una determinata lunghezza d'onda λ (fascio monocromatico), ogni angolo θ per cui si realizza una riflessione permette di determinare la distanza 'd' relativa a una famiglia di piani del reticolo cristallino. Ogni fase solida, e in particolare ogni minerale, ha un suo particolare tipo di reticolo caratterizzato da una determinata combinazione di distanze d di piani reticolari e intensità di diffrazione (c.d. pattern di diffrazione, o diffrattogramma). Per confronto del diffrattogramma acquisito con un database di riferimento, si identifica il minerale in esame. Nel caso di miscele di più minerali, come avviene di solito in suoli e rocce, la sovrapposizione dei diffrattogrammi relativi a ciascun minerale presente complica molto l'interpretazione del risultato; a tal fine si utilizzano appositi software. Nella mia tesi è stato utilizzato un diffrattometro Panalytical X'pert, con radiazione X Cu K α , e il software High Score dedicato.

Loss On Ignition (LOI)

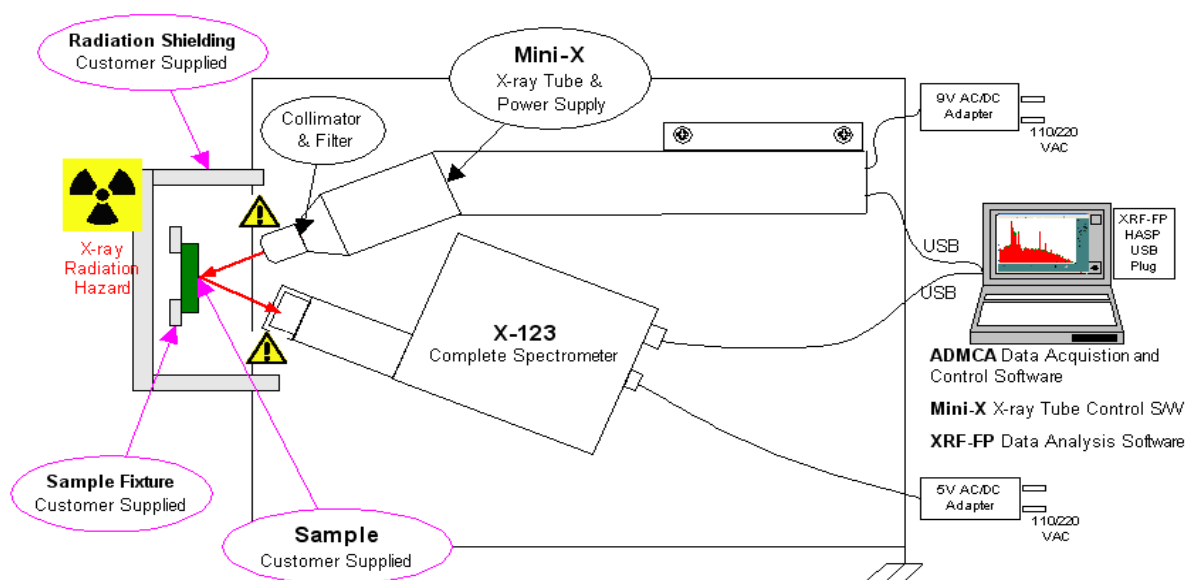
Il procedimento consiste nel misurare la perdita in peso per calcinazione a 900 °C, o termogravimetria, (LOI - Heiri et al., 2001), conseguente alla perdita dei costituenti volatili o termolabili (acqua di cristallizzazione, materia organica, CO₂ dai carbonati). La calcinazione viene ottenuta ponendo i campioni in crogioli di porcellana e mantenendoli in muffola a 900°C per 8 ore, dopo le quali la muffola viene spenta e lasciata raffreddare. Quando la temperatura è scesa a sufficienza, i campioni vengono estratti dalla muffola e posti in essiccatore, per evitare un aumento di peso dovuto all'assorbimento di umidità atmosferica. Si procede quindi con la misura del peso con bilancia analitica, ripetuta in doppio per avere una stima dell'errore. La LOI viene espressa come perdita percentuale rispetto al peso iniziale.

X Ray Fluorescence (XRF)

La tecnica XRF (X-Ray Fluorescence) consente di individuare gli elementi chimici costitutivi di un campione, grazie all'analisi della radiazione X da esso emessa (la cosiddetta fluorescenza X caratteristica) in seguito ad eccitazione atomica con opportuna energia. L'analisi è assolutamente non distruttiva, e non richiede una particolare preparazione del campione; in genere può essere eseguita in aria e non altera in modo significativo il materiale analizzato. La radiazione X che incide sul campione ha energia massima di qualche decina di KeV e l'informazione che si ottiene proviene dagli strati più superficiali del campione, cioè da quelli che la radiazione caratteristica riemessa riesce ad attraversare. La radiazione caratteristica emessa dal campione può essere rivelata in

funzione della sua lunghezza d'onda (tecnica Wave Dispersive-XRF: WD-XRF) o della sua energia (ED-XRF). Nel primo caso si ha una maggior sensibilità, ma non è possibile costruire apparecchi portatili. Infatti, per separare le lunghezze d'onda della radiazione emessa, è necessario ricorrere a un prisma accoppiato ad un rivelatore posizionabile con precisione ad angoli variabili e per avere una buona separazione tra le emissioni alle differenti lunghezze d'onda è necessaria una distanza sufficientemente grande tra il prisma ed il rivelatore. Nell'analisi energy dispersive, invece, la radiazione di fluorescenza emessa dal campione viene rivelata, in funzione dell'energia, da un rivelatore a stato solido che permette di individuare in un'unica misura tutti gli elementi rivelabili presenti nel campione. Questo consente, tra l'altro, di accorciare i tempi di misura in modo drastico rispetto all'analisi wave dispersive.

Nella mia tesi è stato utilizzato il Philips DW 1430 del Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze.



1.5.2 Piante

Descrizione, campionamento e pretrattamento

Come accennato nell'Introduzione, la specie vegetale indagata in questo studio è il lentisco (*Pistacia lentiscus*, L. 1753). Questa specie spontanea e caratteristica della 'macchia mediterranea' è diffusa nell'area in studio, e in generale in tutta l'isola e nell'areale mediterraneo.

Il Lentisco è un arbusto sempreverde della famiglia delle Anacardiaceae. La pianta ha un portamento cespuglioso, raramente arboreo, in genere fino a 3-4 metri d'altezza. La chioma è generalmente densa per la fitta ramificazione, glauchescente, di forma globosa. L'intera pianta emana un forte odore resinoso. La corteccia è grigio cinerina, il legno di colore roseo. Le foglie sono alterne, paripennate, composte da 6-10 foglioline ovato-ellittiche a margine intero e apice ottuso. Il picciolo è appiattito e alato. L'intera foglia è glabra. Il lentisco è una specie dioica, con fiori femminili e maschili separati su piante differenti. In entrambi i sessi i fiori sono piccoli, rossastri, raccolti in infiorescenze a pannocchia di forma cilindrica, portati all'ascella delle foglie dei rametti dell'anno precedente (Fig. 1.5.2.b). Il frutto è una piccola drupa sferica o ovoidale, di 4-5 mm di diametro, di colore rosso, tendente al nero nel corso della maturazione (Fig. 1.5.2.a). La fioritura ha luogo in primavera, da aprile a maggio. I frutti rossi sono ben visibili in piena estate e in autunno e maturano in inverno.



Fig. 1.5.2.a



Fig. 1.5.2.b

Il lentisco è una specie diffusa in tutto il bacino del Mediterraneo prevalentemente nelle regioni costiere, in pianura e in bassa collina. In genere non si spinge oltre i 400-600 metri. La zona fitoclimatica di vegetazione è il Lauretum. In Italia è diffuso in Liguria, nella penisola e nelle isole. È una pianta eliofila, termofila e xerofila, resiste bene a condizioni prolungate di aridità, mentre

teme le gelate. Non ha particolari esigenze pedologiche. Grazie alla sua frugalità e ad una discreta resistenza agli incendi è piuttosto frequente anche nei pascoli cespugliati e nelle aree più degradate residue della macchia. Al lentisco vengono riconosciute proprietà pedogenetiche, ed è considerata una specie miglioratrice nel terreno. Per questi motivi la specie è importante, dal punto di vista ecologico, per il recupero e l'evoluzione di aree degradate.

I campionamenti sono stati due, in distinti momenti dell'anno, importanti nella fisiologia della pianta: il primo nel mese di Maggio 2012, in pieno sviluppo vegetativo delle piante; il secondo nel mese di Settembre 2012, dopo lo stress idrico estivo. I campionamenti sono stati effettuati in corrispondenza e in prossimità di 4 dei 9 profili pedologici, ossia almeno uno per ogni sito rappresentativo dell'intera area di studio: a Campo Pisano (P3), sugli sterili di miniera, nella parcella trattata con compost (Bacchetta et al., 2012), sull'anello metallifero (P6 e P7) in zone naturali non direttamente interessate dall'attività estrattiva e alla palude di Sa Masa (P9), collettore finale e di accumulo di sedimenti in carico nelle acque del Rio S.Giorgio. In ogni sito sono stati raccolti cinque plantule, per un totale di venti, per entrambi i campionamenti. Tutti gli individui sono stati scelti con stato di accrescimento e dimensioni simili (altezza della porzione epigea di circa 40-50 cm) per limitare la variabilità intra specifica; in particolare in località Serra Merareddu, corrispondente al profilo P5, essendo presenti solo individui di dimensioni molto maggiori e sicuramente più vecchi, si è ritenuto preferibile non campionare; del resto, il profilo di Santa Barbara (P6) presenta caratteristiche pedologiche ragionevolmente simili. Ogni individuo è stato successivamente separato in campioni distinti di radici, fusto e foglie. I campioni, una volta in laboratorio, sono stati prima lavati con acqua di rete per eliminare le particelle di suolo rimaste soprattutto tra le radici, poi accuratamente sciacquati con acqua MilliQ. Dopo essere stati asciugati sommariamente con carta assorbente sono stati posti in stufa per 20-30 giorni a una temperatura di 60°C in modo da perdere l'umidità nei tessuti, e facilitare la successiva operazione di macinatura, effettuata con giare e sfere in agata. Si sono così ottenuti per ogni punto di campionamento 5 campioni di radici, 5 di fusti e 5 di foglie, che sono stati mineralizzati con attacco acido al microonde e analizzati all'ICP-OES per valutare la concentrazione dei metalli (Pb, Zn principalmente, ma anche Cd e Cu). Sui campioni macinati tal quali, è stata misurata la concentrazione del Hg con l'uso di uno strumento specifico, AMA 254 (Automatic solid/liquid Mercury Analyser).

Mineralizzazione con attacco acido per digestione a Microonde.

Il campione macinato è stato pesato (circa 0,5 g) direttamente all'interno di appositi contenitori per il digestore a microonde (Milestone Ethos 1), nei quali sono stati aggiunti nell'ordine:

- 6 ml di acido nitrico (HNO_3 , 69%)
- 2 ml di perossido di idrogeno (H_2O_2 , 37%)

I contenitori vengono chiusi ermeticamente e posti all'interno del microonde con programma dedicato a 4 steps, con temperatura e potenza crescenti:

STEP	POTENZA	TEMPO	TEMPERATURA
1°	1500 w	5'	120 °C
2°	1500 w	10'	120 °C
3°	1500 w	15'	180 °C
4°	1500 w	5'	180 °C

In ogni ciclo di mineralizzazione è stato incluso un campione certificato (NIST 1573a, Tomato Leaves) e un bianco (i soli acidi), indispensabile per calcolare i limiti di rivelabilità dello strumento (detection limit) e per individuare eventuali contaminazioni nella procedura analitica. Il metodo deriva dal Metodo XI del Supplemento ordinario alla 'Gazzetta Ufficiale' n. 248, 21.10.1999, modificato con procedura interna presso i laboratori chimici CNR-ISE, Pisa, secondo il metodo EPA 3051a.

ICP-OES

Tramite ICP-OES sono stati analizzati i campioni delle soluzioni ottenute dalla dissoluzione delle piante con attacco acido appena descritto, per la determinazione dei 'metalli pesanti' in soluzione (Zn, Pb, Cd, Cu, Cr, Ba, Fe, Mn e Ni). Le analisi sono state condotte nei laboratori del CNR-ISE di Pisa.

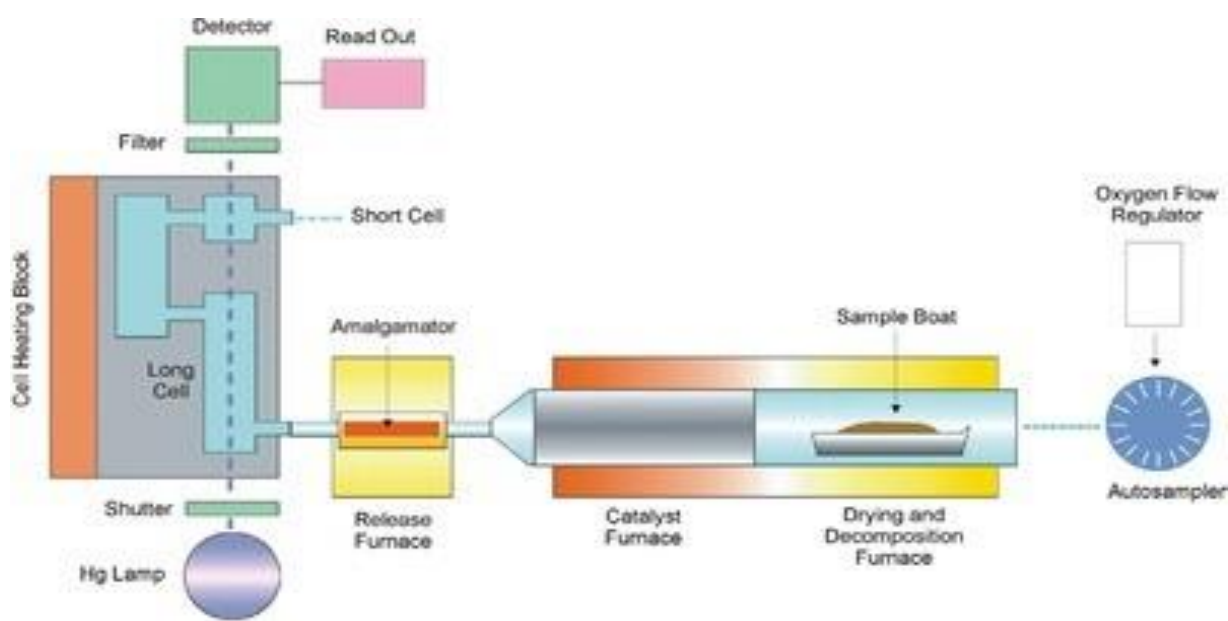
L'ICP OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*), ovvero spettroscopia di emissione atomica al plasma accoppiata induttivamente, è una tecnica spettroscopica di emissione che permette l'analisi quali-quantitativa di campioni in fase liquida. Essa si basa sul principio per il quale ogni specie chimica, se eccitata da una fonte di energia elevata, produce una lunghezza d'onda in emissione caratteristica (analisi qualitativa); se si misura l'intensità di tale emissione si

può effettuare un'analisi quantitativa. La sorgente energetica eccitante in questo caso è il plasma, che produce elevate temperature (6500-10000 K) che consentono di atomizzare o ionizzare quasi tutti gli elementi. I limiti di rilevabilità sono molto bassi (nell'ordine dei centesimi di $\mu\text{g/L}$). Il segnale è stabile e altamente riproducibile e permette anche di effettuare analisi multicomponenti per via delle basse interferenze chimiche.

L'analisi si svolge nel modo seguente: i campioni vengono prelevati attraverso un capillare, e pompati nel sistema di nebulizzazione che produce un aerosol: questo viene iniettato alla base del plasma e lo attraversa. Durante questo percorso, l'aerosol è sottoposto a temperature crescenti che prima lo atomizzano e poi ionizzano: è in questo stato che raggiunge la zona analitica della torcia al plasma. L'energia prodotta dal plasma fa sì che gli elettroni più esterni vengano eccitati e che emettano lunghezze d'onda specifiche, che vengono infine rilevate dallo spettrometro e gestite da un calcolatore. La qualità dell'analisi è verificata mediante l'opportuno inserimento di 'bianchi' e di soluzioni standard certificate, nonché con l'esecuzione di un certo numero di campioni in duplicato.

AMA 254 (Automatic solid/liquid Mercury Analyser)

L'analizzatore di mercurio AMA254 Advanced Mercury Analyzer è uno spettrometro ad assorbimento atomico specificatamente designato alla determinazione del contenuto totale del Hg in campioni sia solidi che liquidi, senza pretrattamento del campione. L'operazione analitica dello strumento può essere separata in tre fasi: Decomposizione, Raccolta e Rilevamento.

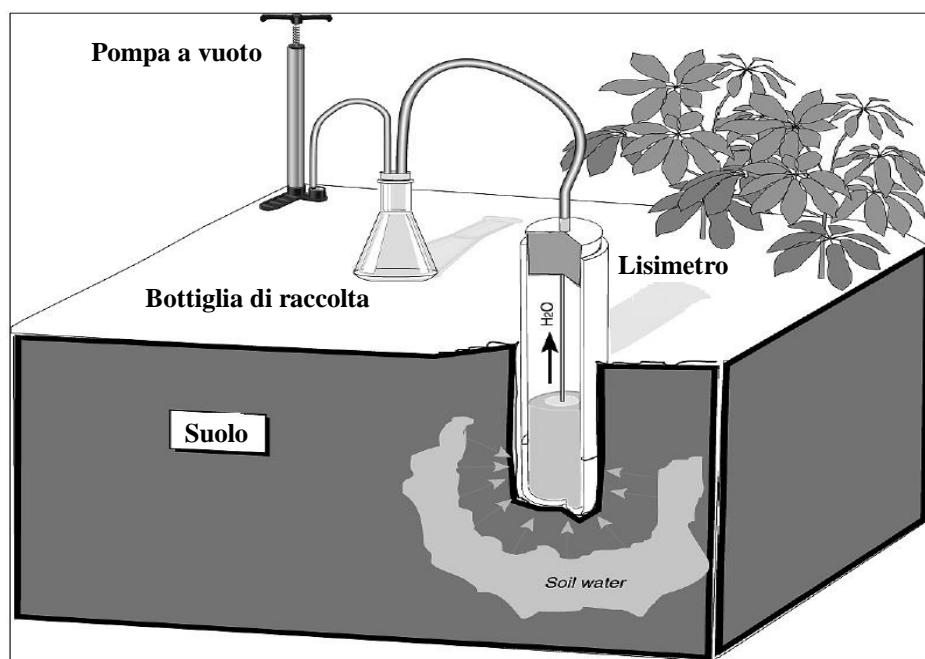


Durante la prima fase, una piccola quantità (tra 40 e 80 mg) di campione macinato viene posizionata all'interno di un tubo di combustione; la quantità precisa del campione viene annotata e utilizzata dal programma dedicato allo strumento per il calcolo della concentrazione del Hg. Questo tubo di combustione, riscaldato a ca. 750°C attraverso una bobina esterna, causa la decomposizione termica del campione. I gas sviluppati vengono poi trasportati (tramite un vettore gassoso, quale l'ossigeno) all'altro estremo del tubo di combustione. Questa porzione di tubo è caratterizzata da specifici composti catalitici, attraverso i quali tutte le impurità interferenti (come ceneri, umidità, alogeni e minerali) sono rimosse dai gas sviluppati. Dopo la decomposizione, i gas puliti vengono trasportati nell'amalgamatore per la successiva fase del metodo, ovvero la raccolta. L'amalgamatore, un piccolo tubo di vetro contenente ceramica placcata in oro, raccoglie tutto il Hg dal vapore, a causa della forte affinità dell'oro per il Hg. Quando tutto il Hg è stato raccolto dai gas sviluppati, l'amalgamatore viene scaldato a ca. 900°C, essenzialmente rilasciando tutto il vapore di Hg, che viene trasportato alla fase finale dell'analisi, il Rilevamento, durante la quale tutto il vapore passa attraverso due sezioni di un apparato noto come cuvetta. Questa è posizionata lungo il percorso di uno Spettrometro ad Assorbimento Atomico, che utilizza una specifica lampada per l'elemento (Hg), che emette luce ad una lunghezza d'onda di 253,7 nm, e un diodo rivelatore UV al silicio per la quantificazione del Hg.

1.5.3 Soluzioni del suolo

Per il campionamento dei fluidi del suolo sono ad oggi disponibili diversi metodi, ma non è stata ancora definita una procedura standardizzata. Ciò in parte deriva dal fatto che lo studio dei fluidi del suolo può essere condotto per fini diversi (agronomici, ambientali ecc.), e non è opportuno applicare un'unica metodologia per tutti i campi d'indagine (Di Bonito et al., 2008). Una distinzione grossolana dei metodi di campionamento si può fare tra: l'estrazione *in situ* e l'estrazione in laboratorio. In generale il campionamento *in situ* viene fatto per l'analisi chimica dei fluidi, ed è più adatto per considerare il trasporto chimico e l'eventuale mobilità dei metalli, a patto che l'acqua campionata sia rappresentativa dell'acqua circolante nel suolo naturale. Per gli scopi di questo lavoro, ossia l'analisi chimica dei fluidi e uno studio completo dei metalli nel sistema ambientale suolo-soluzioni interstiziali-pianta, è stato fatto il campionamento *in situ* per mezzo di lisimetri a vuoto o a suzione (vacuum lysimeters or tension samplers) e di rizometri (rhizon samplers), poichè hanno caratteristiche morfologiche che replicano la funzione delle radici vegetali.

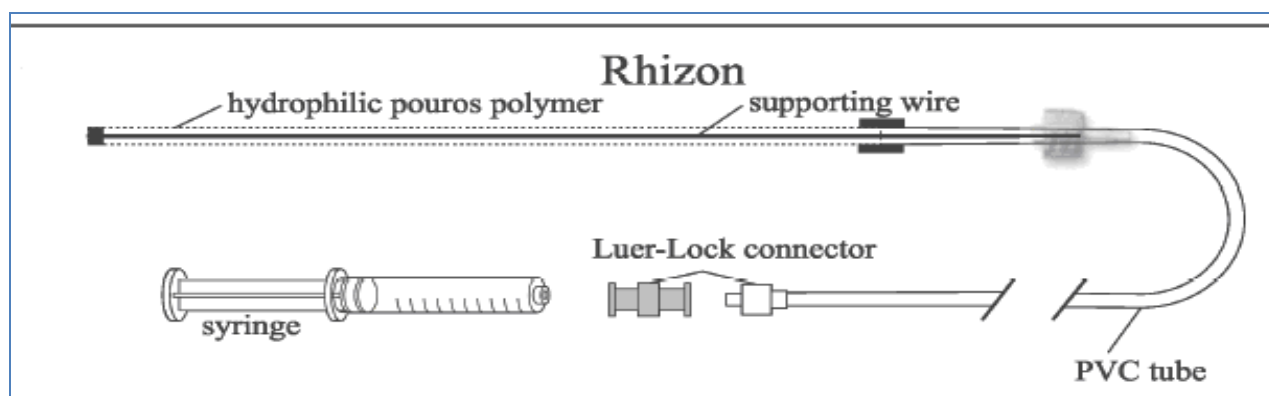
Fig. 1.5.3.a



I lisimetri sono costituiti da un tubo in pvc del diametro di 31 mm, terminante con una punta porosa in ceramica. Essi vengono inseriti nel terreno in un foro precedentemente ricavato con una trivella manuale dello stesso diametro, quindi vengono chiusi ermeticamente con un particolare tappo dotato di valvola che permette di mantenere una depressione di circa -70 kPa creata per mezzo di una pompa a vuoto (Fig. 1.5.3.a). Viene così instaurato un gradiente di potenziale tra il terreno e l'interno del lisimetro, che permette il passaggio dell'acqua circolante dal terreno all'interno dello strumento. Il campione di fluido viene prelevato grazie a una piccola sonda collegata ad un'apposita

bottiglia di vetro alla quale viene applicato il vuoto permettendo, sempre in virtù della differenza di pressione creata, il passaggio dell'acqua direttamente dal lisimetro all'interno della bottiglia senza rischio di contaminazione del campione. I lisimetri sono stati posizionati in numero di 2 o più per ogni punto di campionamento, in modo da poter prelevare l'acqua interstiziale sia nel primo orizzonte superficiale, tra 10 e 15 cm di profondità, sia nell'orizzonte sottostante, tra 30 e 40 cm di profondità, ad esclusione del P3 e del P7 dove, per le caratteristiche del suolo, si è scelto di posizionare un unico lisimetro nell'orizzonte superficiale. Ogni campione prelevato, dopo averne misurato in campagna i parametri labili quali la temperatura, il pH e la conducibilità, è stato filtrato con siringhe e filtri da 0,45 µm e suddiviso in due aliquote: una acidificata con acido nitrico HNO₃ super puro 69% in modo da stabilizzare i metalli presenti fino alla successiva analisi in laboratorio mediante spettroscopia ottica ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2100 DV); la seconda aliquota è stata lasciata tal quale per la misura dell'alcalinità e del carbonio organico con uno strumento dedicato specifico per soluzioni (TOC/TN analyser, Analytical Sciences Thermalox). Per la scarsità del liquido raccolto, non è stato possibile disporre di un'ulteriore aliquota non acidificata per l'analisi degli anioni; questi, come pure i cationi maggiori, sono stati determinati per cromatografia ionica, ovviamente con l'eccezione delle specie nitriche. I rizometri (Fig. 1.5.3.b) sono costituiti da un cilindro poroso molto sottile (2.5 mm di diametro esterno e 1.4 mm di diametro interno, con una media di diametro dei pori di ca. 0.1 mm). Il cilindro interno è un manicotto in polietilene (PE), un polimero idrofilo chimicamente inerte; quello esterno è in PVC, molto resistente. Come sostegno, all'interno del polimero poroso è presente un filo in acciaio inossidabile. Il 'Punto di bolla' (BP, 'Bubble Point') del campionatore, ovvero la pressione minima necessaria per vincere l'azione capillare del fluido all'interno dei pori più grandi, che vengono poi svuotati, è superiore a 200 kPa (Di Bonito et al., 2008).

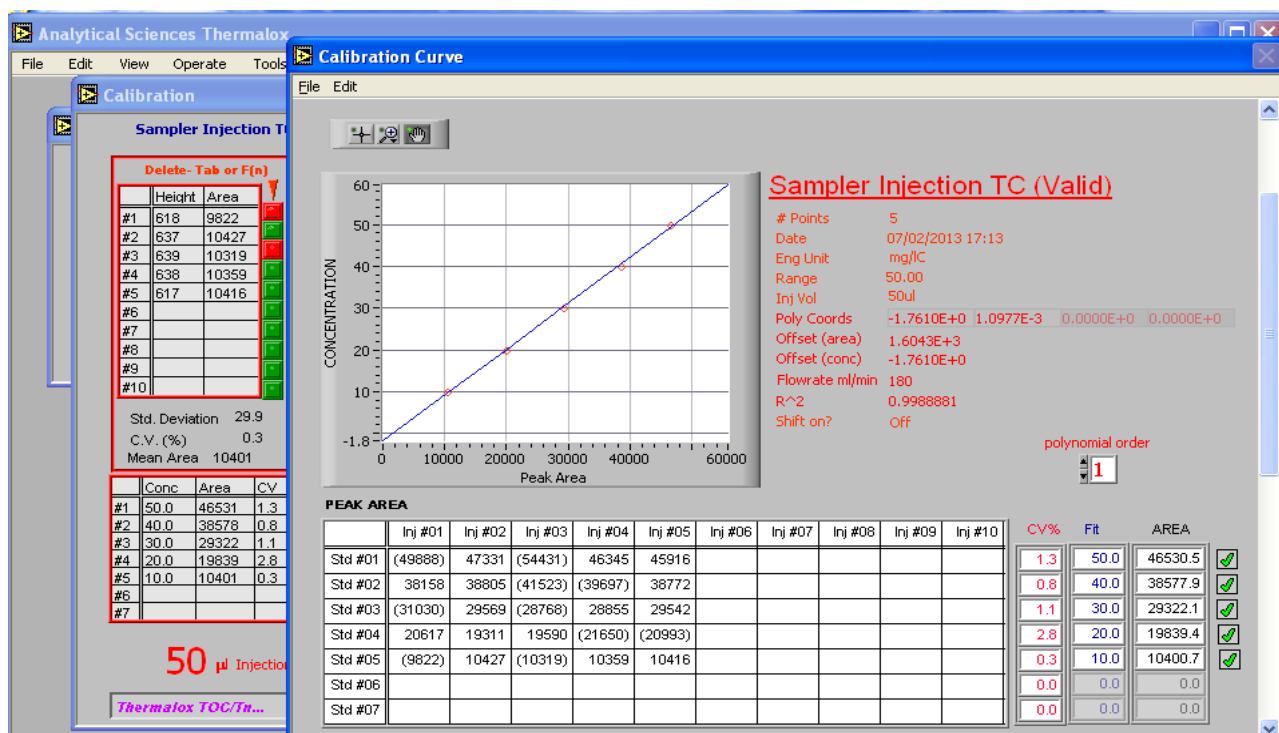
Fig. 1.5.3.b. Rizometri



I rizometri sono stati disponibili solo per l'ultimo campionamento di Aprile 2013, ripetuto tre volte dopo fenomeni temporaleschi (19, 22 e 25), e solo dove è stato possibile estrarre fluido per sufficiente umidità del suolo, ovvero nel profilo P9 a Sa Masa. Questo tipo di 'tension sampler' ha notevoli vantaggi pratici rispetto al lisimetro, poichè è sufficiente una siringa sterile sia per applicare il vuoto, sia per la stessa raccolta della soluzione estratta, con una riduzione significativa dei tempi e dei rischi di contaminazione in cui si incorre con i molteplici passaggi necessari con i lisimetri. Uno di questi passaggi, la filtrazione, viene eliminato, in quanto la porosità del rizometro è inferiore a quella dei filtri usati per le soluzioni estratte con i lisimetri. Anche le soluzioni estratte con i rizometri sono state divise in due aliquote (di cui la più abbondante acidificata con HNO_3), dopo averne misurato i parametri labili *in situ*.

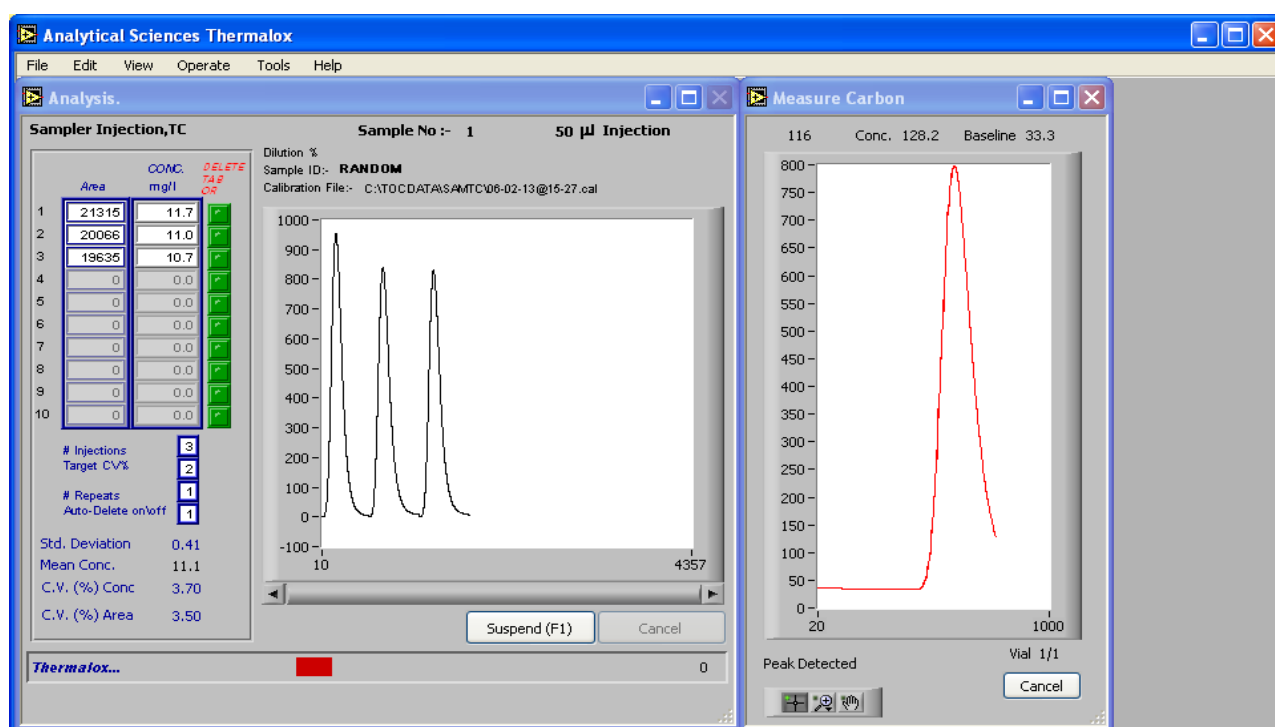
L'uso di questi due diversi modelli di campionatore ne ha permesso il confronto sia dal punto di vista logistico e funzionale, sia dal punto di vista analitico delle soluzioni estratte. L'analisi della frazione organica colloidale e quindi in soluzione è stata eseguita con uno strumento specifico, TOC/TN Analyser, che utilizza un software dedicato per l'elaborazione dei dati di acquisizione (Analytical Sciences Thermalox). Dopo la stabilizzazione, lo strumento stesso prepara una curva di calibrazione, da una soluzione standard iniziale di carbonio con concentrazione di 500 mg/L, con 5 diversi punti (10, 20, 30, 40 e 50 mg/L), come mostrato in Fig. 1.5.3.c.

Fig. 1.5.3.c. Curva di calibrazione del carbonio.



Quindi si procede alla misurazione del carbonio totale delle soluzioni incognite non acidificate, in cui è presente sia il carbonio organico disciolto (DOC, Dissolved Organic Carbon) che il carbonio inorganico (rappresentato essenzialmente da specie carbonatiche). Lo strumento esegue 3 letture consecutive, di cui poi calcola la media (Fig. 1.5.3.d). Il valore del carbonio organico viene acquisito con una seconda misurazione da parte dello strumento, dopo aver allontanato il carbonio inorganico sotto forma di CO_2 con l'iniezione di O_2 e soluzione di HCl (0,1 M). Il valore del carbonio inorganico si ottiene quindi per differenza tra quello totale della prima misurazione e quello organico della seconda.

Fig. 1.5.3.d



WHAM e PHREEQC. Tutti i dati ottenuti dalle analisi chimiche sulle soluzioni del suolo sono stati elaborati con due diversi programmi di speciazione e modellizzazione geochemica, PHREEQC 3.0.2. (Parkhurst and others, 1980; Parkhurst, 1995) e WHAM 7.0.2. (Tipping, 1994). Entrambi, dopo l'inserimento dei dati analitici in *input*, restituiscono in *output*, facendo riferimento a un proprio database, un'elaborazione qualitativa e quantitativa delle specie chimiche con cui troviamo gli elementi in soluzione (come ioni liberi o complessi), nonché (PHREEQC) l'indice di saturazione SI rispetto alle possibili fasi minerali compatibili con la composizione delle soluzioni. Il programma WHAM permette inoltre di considerare la frazione di metalli legata alla componente organica colloidale disciolta (DOM, Dissolved Organic Matter). Tale dato può essere inserito nel file di *input*

come due specie attive nella complessazione dei metalli: gli acidi fulvici (FA) e gli acidi umici (HA). Questi, insieme ad altri composti considerati inerti, costituiscono la DOM. Poiché in molti casi (compreso il nostro) si ha a disposizione solo il valore del carbonio organico totale (DOC) ottenuto dal TOC/TN Analyser, in pratica si introducono delle assunzioni sulla composizione della DOM. I risultati più attendibili si ottengono facendo assunzioni specifiche in funzione dei metalli presenti in soluzione (Weng et al., 2002). Sulla base degli esempi della letteratura (vedi discussione in Di Bonito et al., 2008), nel nostro caso si è assunto che gli acidi fulvici rappresentino il 65% della DOM, mentre il restante 35% sia rappresentato da composti non attivi nella complessazione dei metalli. Il dato inserito nel file di *input* è stato dunque il 65% del DOC determinato analiticamente.

Bibliografia

- Amonette J.E., Sanders R.W., 1994. Nondestructive techniques for bulk elemental analysis. In J.E. Amonette and L.W. Zelazny (eds.) *Quantitative Methods in Soil Mineralogy*. SSSA, Madison, WI: 1-48.
- Angiolini C., Bacchetta G., 2003. Analisi distributiva e studio fitosociologico delle comunità a *Santolina insularis* (Gennari ex Fiori) Arrigoni della Sardegna meridionale. *Fitosociologia*, 40(1): 109-127.
- Angiolini C., Bacchetta G., Brullo S., Casti M., Giusso del Galdo G., Guarino R., 2005. The vegetation of the mining dumps in SW-Sardinia. *Feddes Repertorium*, 116(3-4): 243-276.
- Aponte F., Balassone G., Boni M., Costamagna L., Di Maio G., 1988. Variscan skarn ores in south-west Sardinia: their relationships with Cambro-Ordovician stratabound deposits. *Rendiconti - Società Italiana di Mineralogia e Petrologia*, 43: 445-462.
- Arribas A., Bechstädt T., Boni M., 1990. Stratabound ore deposits related to synsedimentary tectonics: South-West Sardinia (Italy) and Sierra de Aracena (Spain); a comparison. *Geologische Rundschau*, 79: 373-386.

Arrigoni P.V., Di Tommaso P.L., 1991. La vegetazione delle montagne calcaree della Sardegna centro-orientale. Boll.ettino della Società Sarda di Scienze Naturali, 28: 201-310.

Bacchetta G., Bagella S., Biondi E., Filigheddu R., Farris E., Mossa L., 2004. A contribution to the knowledge of the order *Quercetalia ilicis* Br.-Bl. ex Molinier 1934 of Sardinia. Fitosociologia, 41 (1): 29-51.

Bacchetta G., Bagella S., Biondi E., Farris E., Filigheddu R., Mossa L., 2009. Vegetazione forestale e serie di vegetazione della Sardegna (con rappresentazione cartografica alla scala 1:350.000). Fitosociologia, 46 (1) suppl. 1: 3-82.

Bacchetta G., Cao A., Cappai G., Carucci A., Casti M., Fercia M.L., Lonis R., Mola F., 2012. A field experiment on the use of *Pistacia lentiscus* L. and *Scrophularia canina* L. subsp. *bicolor* (Sibth. et Sm.) Greuter for the phytoremediation of abandoned mining areas. Plant Biosystems, 146: 1054-1063.

Barca S., Coccozza T., Del Rio M., Pillola L., Pittau Demelia P., 1987. Dating the uppermost part of the Cabitza Formation (SW Sardinia, Italy), as Ordovician rather than Cambrian, due to the presence of *Dictyonema flabelliforme* and acritarchs: geodynamic implications. Comptes Rendus - Academie des Sciences, Serie II, 305: 1109-1113.

Bechstädt T., Schledding T., Selg M., 1988. Rise and fall of an isolated, unstable carbonate platform: The Cambrian of Southwestern Sardinia. Geologische Rundschau Volume 77, Issue 2, Pages 389-416.

Bechstädt T., Boni M., 1994 (Eds.). Sedimentological, stratigraphical and ore deposits field guide of the autochthonous Cambro–Ordovician of southwestern Sardinia. Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia., Servizio Geologico Nazionale, 48:155-184.

Biondi E., Bagella S., 2005. Vegetazione e paesaggio vegetale dell'arcipelago di La Maddalena (Sardegna nord-orientale). Fitosociologia, 42 (2) suppl. 1: 3-99.

Biondi E., Mossa L., 1992. Studio fitosociologico del promontorio di Capo S. Elia e dei colli di Cagliari (Sardegna). Doc. Phytosoc., n.s., 14: 1-44.

Boi G., Alba L., Angelelli F., Castelli P., Del Bono G.L., Di Gregorio F., Melis R., Napoleone I., Naseddu A., Pintus S., Sanna C., Todde F., 1995. Il Parco Geominerario, Ambientale e Storico dell'Iglesiente-Sulcis-Guspinese. Patron Editore, Bologna.

Boni M., 1985. Les gisements de type Mississippi Valley du Sud Ouest de la Sardaigne (Italie): une synthèse. Chronique recherches minières BRGM, 489: 7-34.

Boni M., Iannace A., Koppel V., Fruh-Green G., Hansmann W., 1992. Late to post-Hercynian hydrothermal activity and mineralization in southwest Sardinia (Italy). Economic Geology, 87: 2113-2137.

Boni M., Costabile S., De Vivo B., Gasparrini M., 1999. Potential environmental hazard in the mining district of southern Iglesiente (SW Sardinia, Italy). Journal of Geochemical Exploration, 67: 417-430.

Brusca C., Dessau G., 1968. I giacimenti piombo-zinciferi di S.Giovanni (Iglesias) nel quadro della geologia del cambrico sardo. L'industria mineraria, 19: 470-494, 533-556, 597-609, Roma.

Carmignani L., Cocozza T., Gandin A., Pertusati P.C., 1982. VI. LINEAMENTI DELLA GEOLOGIA DELL'IGLESIENTE-SULCIS. Guida alla Geologia del Paleozoico Sardo. Società Geologica Italiana: 65-67.

Cocozza T., Jacobacci A., Nardi R., Salvadori I., 1974. Schema stratigrafico-strutturale del massiccio sardo-corso e minerogenesi della Sardegna. Memorie della Società Geologica Italiana, 13: 85-186.

Colombo C., 2002. Confronto tra metodologie di analisi per la determinazione dei metalli pesanti nel suolo. In "Rischio potenziale di contaminazione dei suoli e degli acquiferi da metalli pesanti ed elementi in traccia di origine agricola" Ed. E. Capri e Trevisan M. Pitagora Editrice: 127-138.

Del Rio M., 1973. Palinologia di un livello «Permo-Carbonifero» del bacino di San Giorgio (Iglesiente, Sardegna sud-occidentale). Bollettino della Società Geologica Italiana e del Servizio Geologico d'Italia, 92: 485-494.

Di Bonito M., Breward N., Crout N., Smith B., Young S., 2008. Overview of Selected Soil Pore Water Extraction Methods for the Determination of Potentially Toxic Elements in Contaminated Soils: Operational and Technical Aspects. Environmental Geochemistry. Site Characterization, Data Analysis and Case Histories: 213–249.

Einaudi M.T., Burt D.M., 1982. A special issue devoted to skarn deposits: introduction - terminology, classification and composition of skarn deposits. Economic Geology, 77: 745-754.

Fadda A. F., 1997. Siti minerari in Sardegna - Coedisar, Cagliari.

Gambera V., 1897. Sulla scoperta di nuove zone di Carbonifero e sulla stratigrafia dell'Iglesiente. Cagliari, 5.

Gandin A., Minzoni N., Courjault-Radè P., 1987. Shelf to basin transition in the Cambrian-Lower ordovician of Sardinia (Italy). Geologische Rundschau, 76: 827-836.

Gandin A., Padalino G., Violo M., 1974. Correlation between sedimentary environment and ore prospecting. Sedimentological and ore-genesis studies of Cambrian «arenarie» and «dolomie rigate» formations (Sardinai, Italy): deposition and concentration of barite in an evaporitic environment. Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, 30: 251-303.

Padalino G., Pretti S., Tamburrini D., Tocco S., Uras I., Violo M., Zuffardi P., 1972. Carsismi e mineralizzazioni. Rendiconti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, 28: 215-230.

IUSS Working Group WRB, 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006, First Update 2007. World Soil Resources Reports No.103. FAO: Rome, Italy.

Parkhurst D.L., Thorstenson D.C., Plummer L.N., 1980. PHREEQE--A computer program for geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 195 p.

Parkhurst D.L., 1995. User's guide to PHREEQC--A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 95, 4227: 143 p.

Pillola G.L., 1994. The Iglesias group in the type area of Campo Pisano-Cabitzza. In: Bechstädt T. & Boni M. (EDS)- Sedimentological, stratigraphical and ore deposits field guide of the autochthonous Cambro-Ordovician of SW Sardinia, 49(2): 304-306.

Pillola G.L., 1994. The Cambro-Ordovician of Southwestern Sardinia: Trilobites biostratigraphy and paleobiogeographical affinities. In: Bechstädt T. & Boni M. (EDS)- Sedimentological, stratigraphical and ore deposits field guide of the autochthonous Cambro-Ordovician of SW Sardinia, 49(1): 19-28.

Pinto V., Chiusolo F., Cremisini C., 2010. Proposal of a simple screening method for a rapid preliminary evaluation of "heavy metals" mobility in soils of contaminated sites. Soils sediment, 10: 1115-1122.

Rasetti F., 1972. Cambrian Trilobite faunas of Sardinia. Atti Acc. Naz. Lincei, Mem. Cl. Sc. Fis. Mat. e Nat. 11, 1-100, Roma.

Rivas-Martínez S., 1999. North american boreal and western temperate forest vegetation: (Sintaxonomical synopsis of the potential natural plant communities of North America, II). Itinera Geobot., 12: 5-316.

Rivas-Martínez S., Díaz T.E., Fernández-Gonzales F., Izco J., Loidi J., Lousã M. & Penas Á., 2002. Vascular plant communities of Spain and Portugal. Itinera Geobot., 15(1): 5-432.

Sandell E.B., 1959. Chemical analysis vol. 3. Colorimetric determination of traces of metal, 3rd edn. Intersciences, New York.

Schoeneberger P.J., Wysocki D.A., Benham E.C., Broderson W.D. (Eds.), 2002. Field Book for Describing and Sampling Soils, Version 2.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center: Lincoln, NE.

Soil Survey Staff, 2010. Keys to soil taxonomy, 11th Edit. USDA-Natural Resources Conservation Service: Washington, DC.

Tipping E., 1994. WHAM — A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete-site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. Computers & Geosciences, 20: 973-1023.

Zavattero L., Casti M., Bacchetta G., Di Pietro R., 2006. Analisi multitemporale del paesaggio del distretto minerario di Monteponi (Sardegna sud-occidentale), Rivista Italiana di Telerilevamento, 37:137-146.

CHAPTER 2

– HEAVY METALS –

2.1 Generalità sui metalli pesanti

Nella letteratura ambientale, con il termine generico ‘metalli pesanti’ vengono indicati una serie di elementi con numero atomico superiore a 20, comprendenti metalli veri e propri quali Ag, Ba, Cd, Co, Cr, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Cu, Sn, Tl, V, Zn, ma anche non-metalli o semimetalli quali As, Sb, Bi ed Se. Il termine fa riferimento all’alta densità che li caratterizza (indicativamente, >5). Essi presentano in genere altre proprietà fisiche e chimiche alquanto simili, che possono essere così riassunte:

- si comportano in genere come cationi (con eccezione di As, Sb, Bi ed Se);
- hanno una spiccata attitudine a formare complessi metallorganici;
- hanno grande affinità per i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi (con eccezione di Cr, Mn, V);
- presentano diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di pH ed Eh.

Da un punto di vista delle abbondanze crostali sono tipicamente ‘elementi in traccia’ (ad eccezione del Mn), essendo presenti nei suoli e nelle rocce più comuni della crosta terrestre in concentrazioni dell’ordine delle parti per milione (ppm) o per miliardo (ppb). Nelle varie sfere geochimiche, i metalli pesanti possono esistere allo stato elementare, come ioni liberi, o come parte di molecole più complesse. Allo stato elementare di norma nessun metallo è tossico, in quanto insolubile, ma numerosi processi chimici e biochimici sono in grado di trasformare un elemento in ione, che può prendere parte alle attività enzimatiche degli organismi. La distribuzione tra diverse forme chimiche è detta speciazione del metallo, e da essa dipendono il suo comportamento, la reattività e l’assimilabilità da parte degli esseri viventi. La solubilità, la mobilizzazione, l’adsorbimento, la precipitazione e deposizione dei metalli pesanti è attuata da diversi vettori fisici, chimici e biologici. Il pH e il potenziale redox, prima di tutti, la temperatura, le proprietà superficiali dei solidi, l’abbondanza e speciazione dei principali anioni e cationi, la presenza o assenza di sostanza organica particellare e/o disciolta, sono i processi che, da soli, ma più spesso in combinazione tra di loro e con quelli batterici, determinano quali specie chimiche dei metalli sono disponibili e le loro variazioni durante l’interazione con un ambiente. Alcuni metalli pesanti appartengono alla categoria dei micronutrienti, in quanto risultano essenziali per la nutrizione e la crescita di piante ed animali, provocando danni all’organismo se presenti in concentrazioni troppo basse, e risultando nocivi se,

al contrario, superano determinate soglie, variabili per ogni elemento e per ogni organismo. I metalli che sono invece estranei ai cicli metabolici risultano quasi sempre tossici (tabella 2.a).

Tab.2.a: Importanza ed effetti sulla nutrizione di piante e animali (da Adriano, 1986). *: informazioni non disponibili

Elemento	ESSENZIALE O BENEFICO		TOSSICO		NOTE
	Piante	Animali	Piante	Animali	
Ag	No	No	*	Si	Interagisce con il Cu e il Se
As	No	Si	*	Si	Fitotossico
B	Si	No	Si	*	Stretto margine di tolleranza
Ba	No	possibile	*	*	Insolubile, relativamente non tossico
Be	No	No	Si	Si	Speciazione importante; cancerogeno
Bi	No	No	Si	Si	Relativamente non tossico
Cd	No	No	Si	Si	Stretto margine di tolleranza; bioaccumulo; cancerogeno
Co	Si	Si	Si	Si	Relativamente non tossico; alto fattore di arricchimento; cancerogeno
Cr	No	Si	Si	Si	La speciazione è importante; il Cr è molto Tossico o relativamente non tossico; cancerogeno
Cu	Si	Si	Si	Si	Facilmente complessato nei suoli; stretto margine per le piante
F	No	Si	Si	*	Tossicità cumulativa per le piante e gli animali
Hg	No	No	*	Si	Stretto margine di tolleranza; bioaccumulo; volatile
Mn	Si	Si	pH<5	*	Ampio margine; tossicità nei suoli acidi; è tra i meno tossici
Mo	Si	Si	*	Si	Alto arricchimento nelle piante; stretto margine per gli animali
Ni	No	Si	Si	Si	Mobilissimo nelle piante; relativamente non tossico; cancerogeno.
Pb	No	No	Si	Si	Dispersione aerea e depositato principalmente in superficie; bioaccumulo; fortemente tossico per gli animali
Sb	No	No	*	Si	Insolubile; relativamente non tossico
Se	No	No	*	Si	Stretto margine per gli animali; interagisce con gli altri elementi in tracce
Sn	No	Si	*	Si	Relativamente non tossico; prelievo delle piante molto limitato
Ti	No	possibile	*	*	Insolubile; relativamente non tossico
Tl	No	No	*	Si	Molto mobile nelle piante
V	Si	Si	*	Si	Stretto margine e altamente tossico per gli animali; bioaccumulo; cancerogeno
W	No	No	*	*	Molto mobile nelle piante; rarissimo ed insolubile
Zn	Si	Si	*	*	Ampio margine; facilmente complessato nei suoli

La mobilità dei metalli pesanti in un ambiente, cioè la capacità di permanere in soluzione nelle acque dopo essere stati da queste disciolti, può essere influenzata anche dall'eterogeneità tessiturale dei suoli (es. la dimensione dei granuli), dalla composizione della matrice (come la mineralogia e il contenuto di materia organica), e dall'interazione dei fluidi o particelle con le acque (De Vivo et al. 2004). La disponibilità dei cationi (ad esempio Cd, Pb, Hg) è generalmente maggiore in acque acide, le quali favoriscono la dissoluzione delle fasi mineralogiche e la presenza in soluzione di ioni liberi semplici, molto più facilmente assorbibili da parte degli organismi rispetto agli ioni complessi. I metalli in forma anionica risultano al contrario più disponibili in condizioni alcaline.

2.2 I metalli pesanti nei suoli

Il suolo è essenziale per lo sviluppo delle piante e per la degradazione della biomassa con il conseguente riciclo del carbonio. E' un sistema molto complesso, in cui coesistono solidi minerali e organici, fasi liquide e fasi gassose. Si parla di inquinamento di una qualsiasi matrice ambientale quando la contaminazione è tale da causare effetti deleteri sugli organismi viventi (Moriarty, 1983). Nel caso dei suoli gli inquinanti alterano la composizione chimica naturale sia della frazione minerale che della soluzione circolante. I suoli possiedono una dotazione 'naturale' di metalli, la cui presenza è riconducibile ai naturali processi di degradazione dei substrati geologici da cui i suoli traggono origine. Quindi, in alcuni casi, il superamento delle concentrazioni critiche è da attribuire alla presenza di anomalie geochimiche della roccia madre (Adriano, 1986), come capita, ad esempio, per il Cr e il Ni nel caso in cui il suolo sia impostato su rocce ultrabasiche. Si è riscontrato, in ogni caso, che tanto più il suolo è evoluto, tanto meno è influente la roccia madre sul contenuto in metalli pesanti (Sposito, 1989). Nella fase solida dei suoli, i valori di concentrazione dei metalli sono molto superiori rispetto a quelli nelle acque interstiziali, perché risultano in vario modo 'trattenuti' dal particolato solido, ossia: adsorbiti su ossidi metallici idrati e minerali argillosi, complessati (chelati) dalla materia organica, dispersi nel reticolo cristallino di minerali principali primari e secondari, inclusi in resti biologici ed in composti inorganici amorfi. Non potendo essere metabolizzati come accade ai composti organici, o decadere spontaneamente come i radionuclidi, i metalli permangono fino a che non vengono trasportati da qualche meccanismo chimico, fisico o biologico, in un altro comparto ambientale. La composizione della fase liquida del suolo è strettamente correlata alle caratteristiche dell'acqua in entrata, e ai flussi di materia ed energia provenienti dalla fase solida, dalla biosfera e dall'atmosfera (Figura 2.2.a) e determina il destino degli inquinanti presenti.

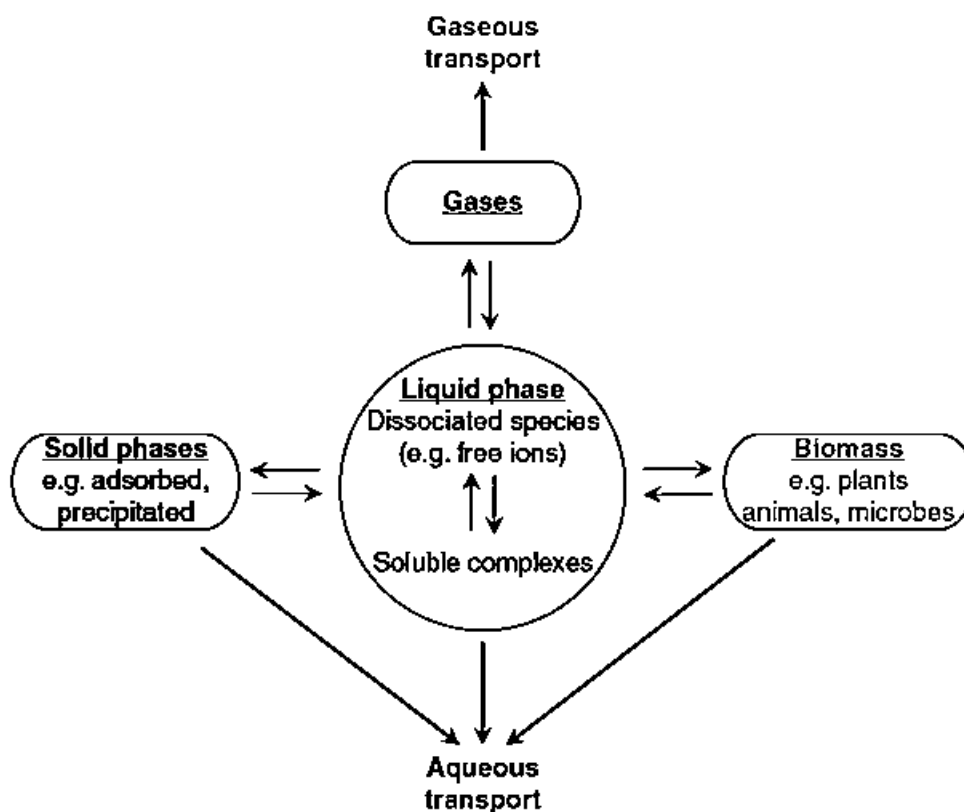


Fig. 2.2.a: ciclo biogeochimico dei contaminanti nel suolo; la fase liquida del suolo agisce da regolatore sul destino degli inquinanti (modificato da Hesterberg, 1998).

Molti studi hanno confermato che la sola determinazione del contenuto totale di metalli nel suolo non è, di per sé, uno strumento efficace per determinare i potenziali rischi di contaminazione, in quanto non dà informazione sull'immediata biodisponibilità degli elementi. Infatti, dato che le piante assorbono la maggior parte dei nutrienti dall'acqua contenuta all'interno dei pori del terreno, si ritiene che solo gli elementi in forma di specie disciolte o facilmente solubili siano immediatamente disponibili per gli organismi (Vig, 2003). Secondo la definizione di biodisponibilità (o fitodisponibilità) fornita da Sposito (1989), *“un elemento chimico è biodisponibile se è presente, o può essere facilmente trasformato, in forma ionica, se può passare alle radici delle piante in una scala temporale adeguata a quella di sviluppo e crescita della pianta stessa, e se, una volta assorbito dalle radici, ha effetti nel suo ciclo vitale”*.

Appare quindi evidente come lo studio della mobilità degli elementi nei suoli, e in particolare la concentrazione e speciazione di metalli nei fluidi del suolo, possa fornire informazioni più utili sulla biodisponibilità dei metalli e sulla loro tossicità rispetto alla sola concentrazione totale nel suolo. Tradizionalmente, l'acqua dei pori del terreno non è stata utilizzata come un mezzo per valutare la

biodisponibilità (Di Bonito et al., 2008) e lo studio di questa componente del suolo è stato finora, in generale, abbastanza limitato.

2.3 Metalli pesanti e piante

Come già detto in precedenza (Tabella 2.a), le piante assorbono dal suolo ai fini della nutrizione diversi metalli e metalloidi che sono essenziali per la biochimica dei processi cellulari. La mobilità e la biodisponibilità dei metalli pesanti per la pianta sono condizionate dall'ecologia e dall'interazione pianta-suolo; la rizosfera è il luogo critico in cui si ha interazione diretta tra l'apparato radicale e i componenti del suolo. Dal punto di vista spaziale essa è definita come i pochi centimetri di suolo che circondano le radici della pianta e che sono condizionati dalla loro attività; dal punto di vista funzionale, invece, è definita come un microambiente altamente dinamico sostenuto dall'energia solare e dalle piante, caratterizzato da processi di feedback tra l'attività radicale, le caratteristiche del suolo e la dinamica della popolazione microbica associata (Gobran et al., 2001). La capacità della pianta di assorbire elementi chimici dall'ambiente di crescita e accumularli è valutata tramite diversi parametri (Yoon et al., 2006; Malik et al., 2010):

- rapporto tra la concentrazione del metallo nelle parti epigee, come fusti e foglie, della pianta e la concentrazione del metallo nel suolo, definito come *Biological Accumulator Coefficient* (BAC):

$$\text{BAC} = [\text{M ap}] / [\text{M s}]$$

dove:

$[\text{M ap}]$ = concentrazione del metallo nelle parti aeree della pianta;

$[\text{M s}]$ = concentrazione del metallo nel suolo.

- rapporto tra la concentrazione del metallo nelle parti ipogee, o radici, della pianta e la concentrazione del metallo nel suolo, espresso come *Bio Concentration Factor* (BCF):

$$\text{BCF} = [\text{M r}] / [\text{M s}]$$

dove:

$[\text{M r}]$ = concentrazione del metallo nelle radici della pianta;

$[\text{M s}]$ = concentrazione del metallo nel suolo.

I parametri BAC e BCF sono quindi definiti per ogni singolo elemento; oltre che al suolo, essi sono talora riferiti ad altre matrici ambientali (soluzioni del suolo, *soil pore waters*).

Un terzo parametro comunemente applicato, definito come ***Translocation Factor*** (TF), è dato dal rapporto tra la concentrazione del metallo nelle parti epigee, fusti e foglie, della pianta e la concentrazione del metallo nelle parti ipogee o radici:

$$TF = [M_{ap}] / [M_r]$$

dove:

[M_{ap}] = concentrazione del metallo nelle parti aeree della pianta;

[M_r] = concentrazione del metallo nelle radici.

In alcune specie è stata osservata la capacità di assorbire rapidamente specie chimiche, compresi i metalli, anche da parte di altri tessuti, in particolare le foglie (assorbimento fogliare). In linea generale possiamo assumere che l'assorbimento attraverso le radici (assorbimento radicale) sia la principale via d'ingresso degli elementi nei vegetali, e nelle radici quindi si riscontrano in genere le concentrazioni maggiori rispetto alle altre parti della pianta. Il contenuto di metalli pesanti, in genere, diminuisce quindi nell'ordine:

radici > steli > foglie > frutti > semi (Violante, 2002)

Per quanto riguarda il BCF ed il BAC, gli stessi indici possono essere calcolati per ogni singolo metallo nel rapporto tra la pianta e altre matrici ambientali in cui cresce, come le soluzioni del suolo, o *soil pore waters*.

Assorbimento radicale. Il processo di assimilazione degli elementi minerali attraverso l'apparato radicale dei vegetali può avvenire sia con un meccanismo di trasporto passivo, senza dispendio di energia da parte della pianta, sia mediante un trasporto attivo, ossia mediante processi che comportano consumo di energia e che possono avvenire contro il gradiente di concentrazione. Le radici estraggono dal terreno i nutrienti attraverso:

- assorbimento dai fluidi del terreno,
- scambio di assorbimento di ioni nutritivi adsorbiti (questo meccanismo comporta uno scambio di ioni tra radici e terreno).

L'assorbimento di ioni dalle soluzioni del suolo avviene mediante il processo di respirazione delle radici, attraverso cui queste producono anidride carbonica, la quale si scioglie nell'acqua delle stesse cellule radicali, originando acido carbonico che in seguito si dissocia in cationi H^+ e anioni HCO_3^- . L'assorbimento dei cationi (ad esempio K^+ o Ca^{2+}) avviene contemporaneamente alla cessione, da parte della radice, di ioni H^+ mentre l'assorbimento di anioni avviene in parallelo con la cessione di anioni bicarbonato (HCO_3^-). Gli ioni non necessariamente devono trovarsi in soluzione per poter essere assorbiti attraverso le radici, poiché queste sono in intimo contatto anche con le particelle colloidali, dalle quali possono prelevare gli ioni presenti sulla superficie, senza che questi passino in soluzione. Questo processo viene chiamato 'assorbimento da contatto' (Tonzig e Marré, 1992).

Assorbimento fogliare. I metalli pesanti presenti nelle fonti aeree possono depositarsi sulle superfici fogliari e penetrare nelle piante tramite l'apparato fogliare; questa via può rappresentare un canale significativo di contaminazione della pianta. Si ritiene che l'assorbimento fogliare possa avvenire:

- attraverso un processo passivo di penetrazione cuticolare;
- attraverso un processo metabolico che permette l'accumulazione dell'elemento contro il suo gradiente di concentrazione.

Tolleranza ai metalli. Molte piante sono sensibili ad un carico elevato di metalli pesanti, manifestando particolari sintomi legati alla fitotossicità di questi elementi, quali l'arresto dello sviluppo, clorosi, riduzione della fotosintesi, danno respiratorio. La crescita per lungo tempo in suoli contaminati da metalli pesanti può peraltro indurre alcune piante ad acquisire un determinato grado di tolleranza attraverso la produzione di composti capaci di chelare i metalli. La capacità chelante delle cellule vegetali è operata attraverso la formazione di complessi legati ad amminoacidi, acidi organici e a particolari molecole definite fitochelatine. In genere, i costi in termini energetici della tolleranza ai metalli sono ingenti, perché l'organismo ha bisogno di spendere risorse per contrastarne gli effetti potenzialmente tossici. Pertanto, le piante che mostrano la capacità di sopravvivere in condizioni di stress, quali sono determinate da alti tenori di certi metalli nel terreno, dovendo destinare molta energia per i meccanismi di resistenza, ne avranno meno per la riproduzione, la crescita e gli altri processi vitali, e talora risultano quindi meno competitive con altre specie in ambienti meno soggetti a stress.

Le specie vegetali che mostrano estrema tolleranza ad uno o più metalli possono avvalersi di meccanismi di resistenza alla tossicità dei metalli riconducibili a due tipi essenziali di strategia: evitare lo stress escludendo il metallo ('excluders') (Alvarenga et al., 2014; Yang et al., 2013), o sviluppare la capacità di sequestrare l'eccesso di ioni tossici all'interno delle cellule ('indicators' e 'accumulators') (Baker, 1981; Tripathi e Misra, 2013). I meccanismi di protezione contro l'assorbimento e la traslocazione dei metalli (metallo-esclusione) non sono ancora ben chiari; si ritiene che la maggior parte delle piante 'excluders' prevenga l'assorbimento e la traslocazione degli inquinanti presenti nel suolo immobilizzandoli nella membrana plasmatica delle radici o nelle micorrize. Nelle piante 'tolleranti', sono stati sviluppati, a livello cellulare, diversi meccanismi di metallo-resistenza, tra cui il sequestro a livello della parete cellulare, la presenza di membrane metallo-tolleranti e di pompe che trasportano attivamente i metalli all'esterno della cellula, la detossificazione enzimatica, la compartimentalizzazione, la riduzione della sensibilità dei target cellulari degli ioni metallici (Bruins et al., 2000). La protezione della pianta contro gli effetti tossici dei metalli è assicurata, in primo luogo, dal controllo dell'assorbimento radicale e del trasporto a lunga distanza dei metalli (Briat e Lebrun, 1999). Le radici agiscono come una barriera che limita la traslocazione dei metalli verso il germoglio; la sua capacità di accumulo, tuttavia, varia a seconda della specie. In tal modo, nel sistema radicale si accumula la maggior quantità di metalli, mentre fusto, foglie, frutti e semi ne contengono quantità progressivamente minori. A livello intracellulare, le piante metallo-tolleranti possono adottare varie strategie per limitare l'azione tossica di quei metalli che, superando l'ostacolo della parete e della membrana cellulare, riescono a penetrare all'interno della cellula. La metallo-detossificazione all'interno delle cellule si può realizzare anche attraverso il legame con specifici leganti organici, in questo modo si ha la formazione di complessi metallici non dannosi per la cellula. Un ulteriore meccanismo di metallo-resistenza è rappresentato dall'accumulo preferenziale dei metalli in organi senescenti, per esempio le foglie, in modo che, con l'abscissione di tali organi, si ottenga anche la rimozione dell'eccesso di metalli dalla pianta (Bargagli, 1998a). La metallo-tolleranza può essere una proprietà costitutiva (determinata geneticamente), indotta (in seguito all'esposizione preventiva a metalli pesanti), oppure di natura mista, in quanto risulta determinata geneticamente, ma il suo grado di espressione dipende dalle condizioni ambientali. La metallo-tolleranza costitutiva è stabile e non influenzabile dalle condizioni ambientali, mentre la metallo-tolleranza indotta, essendo una forma di acclimatazione all'ambiente, persiste finché sussistono gli specifici fattori di stress che ne hanno determinato l'insorgenza (Godbold, 1991; Godbold et al., 1993; Subhadra e Panda, 1994; Rout et al., 2000).

Un aspetto particolare della metallo-tolleranza è rappresentato dalle specie accumulatrici o iperaccumulatrici. Molte specie vegetali si sono dimostrate in grado di accumulare metalli nei

tessuti epigei a concentrazioni 50-100 volte superiori rispetto a piante non accumulatrici (McGrath et al., 2003). Il fenomeno dell'iperaccumulo implica l'assorbimento dei metalli pesanti dal suolo a tassi elevati e la loro successiva traslocazione e accumulo nei vari organi, fusto foglie e germogli. Questa caratteristica differenzia le specie 'iperaccumulatrici' dalle altre piante che accumulano metalli prevalentemente nelle loro radici, escludendo o limitando la traslocazione ai germogli (Maestri et al., 2010). Questa condizione si riscontra in oltre 450 specie appartenenti a vari generi, famiglie e ordini di piante vascolari (dalle felci fino a specie arboree) e può manifestarsi rispetto a più elementi, ma in generale ciascuna specie tende ad accumulare un elemento specifico (Baker e Brooks, 1989). Negli ultimi 30 anni, la possibilità di sfruttare queste piante per la fitodepurazione dei suoli (vedi paragrafo successivo) ha stimolato un'intensa attività di ricerca finalizzata alla comprensione della biochimica, della fisiologia e della genetica che regolano l'accumulo, poiché essendo il fenomeno distribuito in tutto il regno vegetale, è assai improbabile che alla sua base vi sia un unico processo.

2.4 Fitorisanamento

L'uso di piante tolleranti per il fitorisanamento di suoli contaminati sta ricevendo sempre maggiore attenzione. Tra le tecniche sperimentate su suoli contaminati da metalli pesanti, possiamo distinguere la fitostabilizzazione e la fitoestrazione (Wong, 2003). Con la fitoestrazione, i metalli pesanti vengono rimossi attraverso l'uso di piante iperaccumulatrici; per ragioni pratiche, la tecnica è limitata in genere a suoli a moderata contaminazione. Per suoli altamente contaminati, quali ad esempio gli accumuli di sterili di miniera o siti ad alti tenori di metalli nel fondo geochimico naturale, è possibile contenere la diffusione dei contaminanti attraverso la fitostabilizzazione, ovvero l'uso di un'adeguata copertura vegetale, resistente a tali stress ambientali, per la stabilizzazione meccanica dei suoli da agenti atmosferici erosivi quali pioggia e vento. In questa tecnica le piante vengono utilizzate per stabilizzare i suoli incoerenti, diminuire l'impatto visivo delle opere antropiche, e per immobilizzare i metalli (Remon et al., 2005). E' chiaro che il reimpianto di una zona altamente contaminata richiede l'uso di specie che siano non solo tolleranti alle alte concentrazioni di oligoelementi, ma anche adattate alle condizioni specifiche ecologiche della zona biogeografica (Bidar et al., 2007). L'ipotesi di utilizzare *Pistacia lentiscus* per la fitostabilizzazione di accumuli di discariche minerarie nasce appunto dal fatto che essa è una specie spontanea molto diffusa non solo in Sardegna, ma in tutto l'areale mediterraneo e resistente alle alte concentrazioni dei metalli (Bacchetta et al., 2012).

Bibliografia

Adriano D. C., 1986. Trace elements in the Terrestrial Environment. Springer-Verlag. New York.

Alvarenga P., Simões I., Palma P., Amaral O., Matos J.X, 2014. Field study on the accumulation of trace elements by vegetables produced in the vicinity of abandoned pyrite mines. Science of the Total Environment, 470-471: 1233-1242.

Bacchetta G., Cao A., Cappai G., Carucci A., Casti M., Fercia M.L., Lonis R., Mola F., 2012. A field experiment on the use of *Pistacia lentiscus* L. and *Scrophularia canina* L. subsp. *bicolor* (Sibth. et Sm.) Greuter for the phytoremediation of abandoned mining areas. Plant Biosystems, 146: 1054-1063.

Baker A.J.M., 1981. Accumulators and excluders -strategies in the response of the plants to heavy metals. Journal of Plant Nutrition, 3: 643-645.

Baker A.J.M., Brooks R.R., 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery, 1: 81–126.

Bargagli R., Sanchez-Hernandez J.C., Martella L., Monaci F., 1998. Mercury, cadmium and lead accumulation in Antarctic mosses growing along nutrient and moisture gradients. Polar Biology, 19: 316-322.

Bidar G., Garcon G., Pruvot C., Dewaele D., Cazier F., Douay F., Shirali P., 2007. Behavior of *Trifolium repens* and *Lolium perenne* growing in a heavy metal contaminated field: plant metal concentration and phytotoxicity. Environmental Pollution, 147: 546-553.

Briat J.F. , Lebrun M., 1999. Plant responses to metal toxicity. Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Serie III, 322: 43-54.

Bruins M.R., Kapil S., and Oehme F.W., 2000. Microbial Resistance to Metals in the Environment. Ecotoxicology and Environmental Safety, 45: 198-207.

De Vivo B., Lima A., Siegel F.R., 2004. *Geochimica ambientale: metalli potenzialmente tossici*. Liguori Editore, 464.

Di Bonito M., Breward N., Crout N., Smith B., Young S., 2008. Overview of Selected Soil Pore Water Extraction Methods for the Determination of Potentially Toxic Elements in Contaminated Soils: Operational and Technical Aspects. *Environmental Geochemistry. Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*: 213-249.

Gobran G., Wenzel W.W., Lombi E. (Eds.), 2001. *Trace elements in the rhizosphere*, CRC Press LCC, Boca Raton, FL.

Godbold D.L., 1991. Mercury-induced root damage in spruce seedlings (Conference Paper). *International Conference on Mercury as an Environmental Pollutant. Water, Air, and Soil Pollution*, 56: 823-831.

Godbold D.L., Feig R., Cremer-Herms A., Huttermann A., 1993. Determination of stress bioindicators in three Norway spruce stands in northern Germany. *Water, Air, and Soil Pollution*, 66: 231-237.

Hesterberg D., 1998. Biogeochemical cycles and processes leading to changes in mobility of chemical in soils. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 67: 121-133.

Malik R.N., Husain S.Z., Nazir I., 2010. Heavy metal contamination and accumulation in soil and wild plant species from industrial area of Islamabad, Pakistan. *Pakistan Journal of Botany*, 42: 291-301.

Maestri E., Marmiroli M., Visioli G., Marmiroli N., 2010. Metal tolerance and hyperaccumulation: Costs and trade-offs between traits and environment. *Environmental and Experimental Botany*, 68: 1-13.

McGrath S.P., Zhao F.J., 2003. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils. *Current Opinion in Biotechnology*, 14: 277-282.

Moriarty R.T., 1983. Industrial Buying Behavior. Lexington, Mass.: Lexington Books.

Remon E., Bouchardon J.L., Cornier B., Guy B., Leclerc J.C., Faure O., 2005. Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: implications in risk assessment and site restoration. *Environmental Pollution*, 137: 316-323.

Rout G.R., Samantaray S., Das P., 2000. Effects of chromium and nickel on germination and growth in tolerant and non-tolerant populations of *Echinochloa colona* (L.) Link. *Chemosphere*, 40: 855-859.

Sposito G., 1989. The Chemistry of Soils. New York, Oxford: Oxford University Press.

Subhadra A.V., Panda B.B., 1994. Metal-induced genotoxic adaptation in Barley (*Hordeum vulgare* L.) to maleic hydrazide and methyl mercuric chloride. *Mutation Research - Genetic Toxicology Testing and Biomonitoring of Environmental or Occupational Exposure*, 321: 93-102.

Tripathi A., Misra D.R., 2013. Bioaccumulation of Pb, Ni And Zn in some plant species growing in and around a municipal waste dumpsite at ALLAHABAD, INDIA. *Journal of Solid Waste Technology and Management*, 39: 1-12.

Tonzig S., Marré E., 1992. Botanica generale. Morfologia e fisiologia vegetale. Ed. CEA.

Vig K., Megharaj M., Sethunathan N., Naidu R., 2003. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: A review. *Advances in Environmental Research*, 8(1): 121-135.

Violante P., 2002. Chimica del suolo e della nutrizione delle piante. Ed. Agricole, Bologna.

Wong M.H., 2003. Ecological restoration of mine degraded soil, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*, 50: 775-780.

Yang S., Liang S., Yi L., Xu B., Cao J., Guo Y., Zhou Y., 2013. Heavy metal accumulation and phytostabilization potential of dominant plant species growing on manganese mine tailings. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*: 1-11.

Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma L.Q., 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368: 456-464.

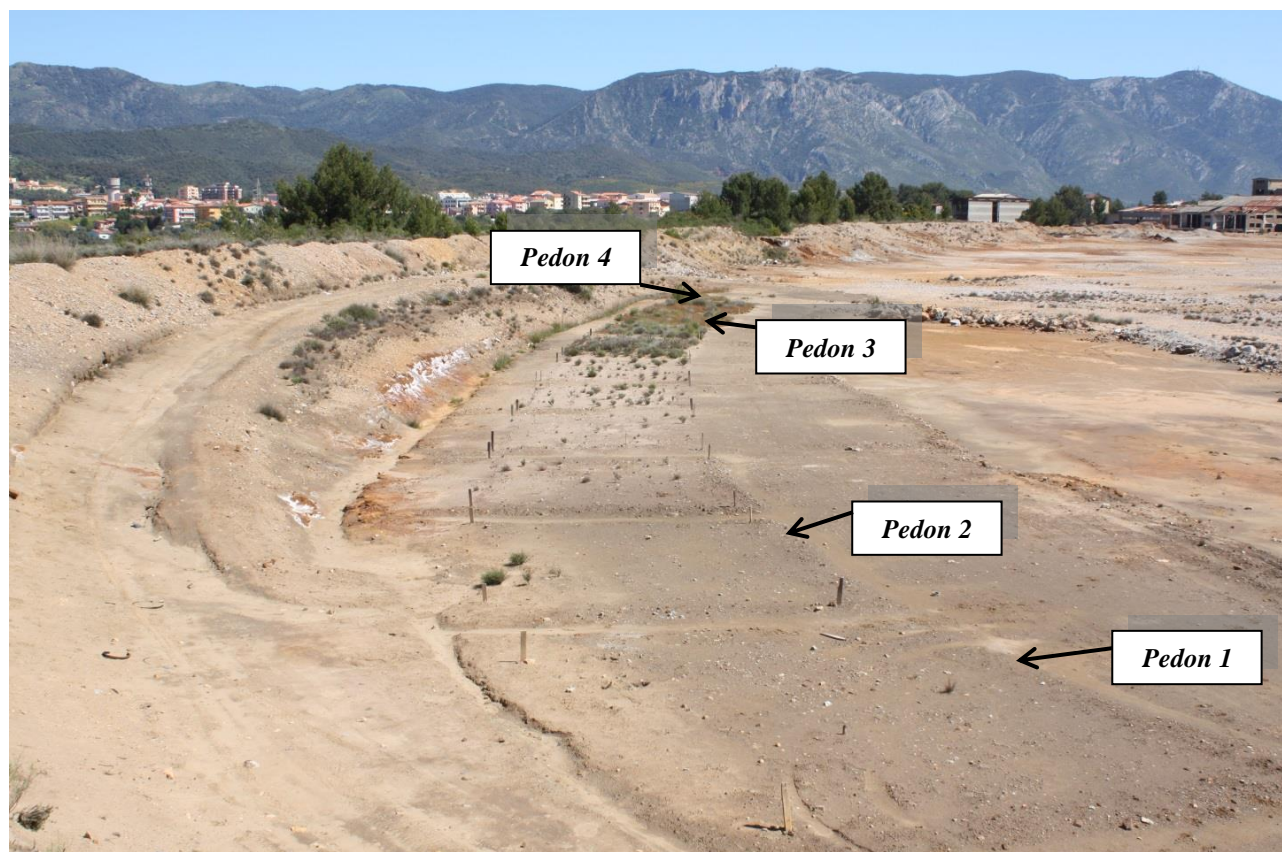
CHAPTER 3

– SOILS –

3.1 Schede dei profili

SCHEDE DEI PROFILI REALIZZATI NELL'AREA DEL FOGLIO '555 – IGLESIAS'

Campo Pisano, parcelle sperimentali



Pedon 1: mini pit descritto e campionato all'interno della prima parcella sperimentale non trattata (testimone), in cui sono state messe a dimora plantule di *Pistacia lentiscus* L.

Pedon 2: mini pit descritto e campionato all'interno della seconda parcella sperimentale non trattata (testimone), in cui sono state messe a dimora plantule di *Scrophularya canina ssp bicolor*.

Pedon 3: mini pit descritto e campionato all'interno della nona parcella sperimentale trattata col compost, in cui sono state messe a dimora plantule di *Pistacia lentiscus* L.

Pedon 4: mini pit descritto e campionato all'interno della seconda parcella sperimentale trattata col compost, in cui sono state messe a dimora plantule di *Scrophularya canina ssp bicolor*.

Pedon 1



Località: Campo Pisano (comune di Iglesias)
Coordinate: Lat. 39°17'46''; Long. 8°31'52''
Quota: 192 m s.l.m.
Pendenza: 0%
Esposizione: -
Uso del suolo: scarti di miniera
Vegetazione: *Pistacia lentiscus* L.(4 individui)
Morfologia: pianeggiante
Posizione fisiografica: -
Substrato litologico: -
Pietrosità totale: 10%
Rocciosità: 0%
Erosione: eolica
Drenaggio: piuttosto mal drenato

*Descrizione del mini pit 1 – parcella testimone n° 1 non trattata (4 individui di *Pistacia lentiscus* L.)*



Sequenza di strati: ^ACm - ^AC1 - ^AC2 – 2^C

^ACm: 0 – 0.3/0.5 cm

limite abrupto, ondulato; asciutto; colore da secco 10YR4/3, da umido 10YR3/3; tessitura sabbioso franca; scheletro 10% piatto e spigoloso, medio e minuto, alterato; aggregazione: lamellare, media, moderata;

consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato poco adesivo e poco plastico; pori pochi, molto piccoli; effervescenza molto debole; radici assenti; drenaggio lento; attività biologica assente.

^AC1: 0.3/0.5 – 8/14 cm

limite abrupto, ondulato; umido; colore da secco 10YR 5/4, da umido 10YR 4/4; tessitura sabbioso franca; scheletro 2% piatto e spigoloso, minuto, alterato; aggregazione: poliedrica subangolare, fine e media, debole; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato poco adesivo e

poco plastico; pori abbondanti, molto piccoli; effervescenza molto debole; radici scarse; drenaggio rapido; attività biologica assente.

^AC2: 8/14 – 16.5/20.5 cm

limite abrupto, ondulato; umido; colore da secco 10YR5/4, da umido 10YR4/4; tessitura franco sabbiosa; scheletro 2% spigoloso, medio e minuto, alterato; aggregazione: massiva; consistenza: da secco da duroad estremamente duro, da umido da resistentead estremamente resistente, da bagnato adesivo e poco plastico; pori pochi, molto piccoli e piccoli; effervescenza molto debole; screziature dovute a sedimenti diversi; radici assenti; drenaggio normale; attività biologica assente.

2^C: 16.5/20.5 - >30 cm

umido; colore da secco 7.5YR4/6, da umido 7.5YR4/6; tessitura franco sabbiosa; scheletro 0%; aggregazione: massiva; consistenza: da secco duro, da umido estremamente resistente, da bagnato non adesivo e poco plastico; pori pochi, molto piccoli; effervescenza molto debole; screziature dovute a sedimenti diversi; radici assenti; drenaggio lento; attività biologica assente.

Classificazione Soil Taxonomy 2010: coarse-loamy, spolic, mixed, superactive, acid, thermic Dystric Anthropic Xerorthent

Classificazione WRB 2007: Spolic Technosol



Località: Campo Pisano (comune di Iglesias)
Coordinate: Lat. 39°17'46''; Long. 8°31'52''
Quota: 192 m s.l.m.
Pendenza: 0%
Esposizione: -
Uso del suolo: scarti di miniera
Vegetazione: *Scrophularia canina ssp.bicolor* (3 individui)
Morfologia: pianeggiante
Posizione fisiografica: -
Substrato litologico: -
Pietrosità totale: 10%
Rocciosità: 0%
Erosione: eolica
Drenaggio: piuttosto mal drenato

Descrizione del mini pit 2 – parcella testimone n° 2 non trattata



Sequenza di strati: ^ACm - ^AC – 2^Cy

^ACm: 0 – 0.2/1 cm

limite abrupto, ondulato; asciutto; colore da secco 10YR5/3, da umido 10YR3/3; tessitura franco sabbiosa; scheletro 10% piatto e spigoloso, medio e minuto, alterato; aggregazione: lamellare, media, moderata; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e poco plastico; pori pochi, molto piccoli; effervescenza molto debole; radici assenti; drenaggio lento; attività biologica assente

^AC: 0.2/1– 7/11 cm

limite abrupto, ondulato; umido; colore da secco 10YR5/8, da umido 10YR5/4; tessitura franco sabbiosa; scheletro 2% piatto e spigoloso, minuto, alterato; aggregazione: poliedrica subangolare, fine e media, debole; consistenza: da secco molto duro, da umido molto friabile, da bagnato poco

adesivo e poco plastico; pori abbondanti, molto piccoli; effervescenza molto debole; radici scarse; drenaggio rapido; attività biologica assente.

2^Cy: 7/11 – >20 cm

umido; colore da secco 7.5YR4/6, da umido 7.5YR4/6; tessitura franco sabbiosa; scheletro 0%; aggregazione: massiva; consistenza: da secco da duro a molto duro, da umido estremamente resistente, da bagnato non adesivo e non plastico; 5 % di concrezioni di gesso concentrate nella porzione superiore dell'orizzonte; pori pochi, molto piccoli; effervescenza molto debole; screziature dovute a sedimenti diversi; radici assenti; drenaggio lento; attività biologica assente.

Classificazione Soil Taxonomy 2010: coarse-loamy, spolic, mixed, superactive, acid, thermic Dystric Anthropic Xerorthent

Classificazione WRB 2007: Spolic Technosol

Pedon 3



Località: Campo Pisano (comune di Iglesias)
Coordinate: Lat. 39°17'41''; Long. 8°32'33''
Quota: 191 m s.l.m.
Pendenza: 0%
Esposizione: -
Uso del suolo: scarti di miniera
Vegetazione: *Pistacia lentiscus* L. (55 individui)
Morfologia: pianeggiante
Posizione fisiografica: -
Substrato litologico:
Pietrosità totale: 10%
Rocciosità: 0%
Erosione: eolica
Drenaggio: piuttosto mal drenato

Descrizione del mini pit 3 – parcella n° 9 trattata con compost (55 individui di *P.lentiscus*)



Sequenza di orizzonti: ^Ap1 - ^Ap2 – 2^C

^Ap1: 0 – 1.5/1.8 cm

limite abrupto, ondulato; asciutto; colore da secco 10YR5/4, da umido 10YR2/2; tessitura sabbioso franca; scheletro 3% piatto e spigoloso, minuto, alterato, con frammenti di sterili di lavorazione; aggregazione: granulare, fine, forte; consistenza: da secco poco duro, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori abbondanti, molto piccoli; effervescenza molto debole; radici abbondanti, piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica intensa

^Ap2: 1.5/1.8 – 15/17 cm

limite abrupto, ondulato; umido; colore da secco 10YR3/3, da umido 10YR3/2; tessitura sabbioso franca; scheletro 10% piatto e spigoloso, medio e minuto, alterato; aggregazione: granulare, molto fine, debole; consistenza: da poco duro, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori abbondanti, molto piccoli, piccoli e medi; effervescenza assente; radici abbondanti,

piccole e medie, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica intensa.

2^C: 15/17 - >22 cm

umido; colore da secco 7.5YR 7/8, da umido 7.5YR 7/8; tessitura franco sabbiosa; scheletro 0%; aggregazione: massiva; consistenza: da secco duro e molto duro, da umido estremamente resistente, da bagnato non adesivo e non plastico; pori pochi, molto piccoli; effervescenza assente; radici assenti; drenaggio molto lento; attività biologica assente.

Classificazione Soil Taxonomy: coarse-loamy, spolic, mixed, superactive, acid, thermic Dystric Anthropic Xerorthent

Classificazione WRB: Spolic Technosol

Pedon 5



Località: Serra Merareddu (comune di Iglesias)

Coordinate: Lat. 39°16'47''; Long. 8°30'23''

Quota: 292 m s.l.m.

Pendenza: 26 %

Esposizione: 195°

Uso del suolo: pascolo arbustivo

Vegetazione: *Pistacia lentiscus* L., *Cystus monspeliensis* L., *Arbutus unedo* L., *Myrtus communis* L., *Asphodelus ramosus* L.

Morfologia: collinare

Posizione fisiografica: parte alta del versante

Substrato litologico: calcari dolomitici con vene di calcite

Pietrosità totale: 50 %

Rocciosità: 5 %

Erosione: idrica laminare debole

Drenaggio: buono

Descrizione del profilo



Sequenza di orizzonti: A - AB – Bw - R

A: 0 – 15 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 7.5YR4/4, da umido 7.5YR3/4; tessitura franca; scheletro 5% spigoloso, medio e minuto, alterato; aggregazione: poliedrica subangolare, molto fine, fine e media, forte; consistenza: da secco poco duro, da umido resistente, da bagnato poco adesivo/adesivo e plastico; pori abbondanti, molto piccoli e piccoli; effervescenza molto debole; radici abbondanti, grandi, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio normale: attività biologica intensa.

AB: 15 – 28 cm

limite chiaro, lineare; umido; colore da secco 5YR3/3, da umido 5YR3/3; tessitura franco argillosa; scheletro 5% spigoloso, grossolano, medio e minuto, alterato; aggregazione: poliedrica angolare, fine, media e grossolana, forte; consistenza: da secco duro, da umido resistente, da bagnato poco adesivo/adesivo e plastico; pori comuni, molto piccoli e piccoli; effervescenza molto debole; radici abbondanti, grandi, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio normale; attività biologica intensa.

Bw: 28 – 60/65 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 2.5YR3/6, da umido 2.5YR3/4; tessitura argillosa; scheletro 5% spigoloso, grossolano, medio e minuto, alterato; aggregazione: poliedrica angolare, fine, media e grossolana, forte; consistenza: da secco duro, da umido molto resistente, da bagnato adesivo e plastico/molto plastico; abbondanti facce di pressione; concrezioni 1 % da 1 mm di Fe – Mn, soffici e dure, sferiche e irregolari, contorni netti; pori pochi, molto piccoli e piccoli; effervescenza molto debole; radici abbondanti, grandi, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio lento/normale; attività biologica scarsa.

R: > 60/65 cm

Colore da secco 2.5Y7.5/0; drenaggio normale e radici assenti.

Classificazione Soil Taxonomy 2010: fine-loamy over clayey, mixed, semiactive, thermic Humic Haploxerept

Classificazione WRB 2007: Endoleptic Luvisol (Abruptic, Humic, Clayic, Rhodic)

Pedon 6



Località: Pozzo Santa Barbara (comune di Gonnese)

Coordinate: Lat. 39°16'55''; Long. 8°29'06''

Quota: 360 m s.l.m.

Pendenza: 40 %

Esposizione: 145°

Uso del suolo: pascolo arbustivo

Vegetazione: *Pistacia lentiscus* L., *Cystus monspeliensis* L., *Arbutus unedo* L., *Myrtus communis* L., *Asphodelus ramosus* L.

Morfologia: collinare

Posizione fisiografica: parte alta del versante

Substrato litologico: calcari dolomitici

Pietrosità totale: 90 %

Rocciosità: 2 %

Erosione: idrica laminare forte

Drenaggio: buono

Descrizione del profilo



Sequenza di orizzonti: A - Bw - R

A: 0 – 10 cm

limite chiaro, lineare; umido; colore da secco 5YR3/4, da umido 5YR3/3; tessitura franca; scheletro 20% spigoloso, minuto, alterato; aggregazione: poliedrica subangolare, molto fine, fine e media, forte; consistenza: da secco duro, da umido resistente, da bagnato adesivo e plastico; pori abbondanti, molto piccoli, piccoli e medi; effervescenza assente; radici abbondanti, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio normale; attività biologica intensa.

Bw: 10 – 37/50 cm

limite chiaro, irregolare; umido; colore da secco 5YR3/4, da umido 5YR3/4; tessitura franco argillosa; scheletro 30% spigoloso, medio e minuto, alterato; aggregazione: poliedrica subangolare e angolare, fine, media e grossolana, forte; consistenza: da secco poco duro, da umido resistente, da bagnato poco adesivo e poco plastico; comuni facce di pressione; pori abbondanti, molto piccoli e piccoli; effervescenza assente; radici comuni, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio normale; attività biologica assente.

R: > 37/50 cm

Colore da secco 2.5YR5/0; effervescenza molto debole; drenaggio rapido e radici assenti.

Classificazione Soil Taxonomy 2010: fine-loamy, mixed, superactive, thermic Humic Lithic Haploxerept

Classificazione WRB 2007: Epileptic Luvisol (Abruptic, Humic, Chromic)

Pedon 7



Località: Su Pizzu Becciu (comune di Iglesias)

Coordinate: Lat. 39°18'10''; Long. 8°32'12''

Quota: 180 m s.l.m.

Pendenza: 70 %

Esposizione: 175°

Uso del suolo: pascolo arbustivo

Vegetazione: *Pistacia lentiscus* L., *Cistus monspeliensis* L., *Arbutus unedo* L., *Asphodelus ramosus* L.

Morfologia: collinare

Posizione fisiografica: parte intermedia del versante

Substrato litologico: calcari dolomitici

Pietrosità totale: 70 %

Rocciosità: 5 %

Erosione: idrica laminare forte

Drenaggio: buono

Descrizione del profilo



Sequenza di orizzonti: A1 – A2 - R

A1: 0 – 4 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 5YR4/6, da umido 5YR3/3; tessitura franco sabbiosa; scheletro 30% spigoloso, medio e minuto, alterato; aggregazione: poliedrica subangolare, molto fine e fine, forte; consistenza: da secco soffice, da umido friabile, da bagnato poco adesivo e poco plastico; pori abbondanti, molto piccoli, piccoli e medi; effervescenza molto debole; radici abbondanti, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica intensa.

A2: 4 – 20/25 cm

limite abrupto, irregolare; umido; colore da secco 5YR3/4, da umido 5YR3/4; tessitura franco sabbiosa; scheletro 30% spigoloso, medio e minuto, alterato; aggregazione: poliedrica subangolare e angolare, molto fine, fine e media, forte; consistenza: da secco soffice, da umido friabile, da bagnato poco adesivo e poco plastico; effervescenza molto debole; radici abbondanti, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica intensa.

R: > 20/25 cm

Colore da secco 2.5YR5/0; effervescenza notevole; drenaggio rapido e radici scarse, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale.

Classificazione Soil Taxonomy 2010: loamy, carbonatic, thermic Lithic Xerorthent

Classificazione WRB 2007: Haplic Leptosol (Calcaric)



Località: Sa Masa (comune di Gonnese)

Coordinate: Lat. 39°16'38''; Long. 8°27'14''

Quota: 8 m s.l.m.

Pendenza: 0 %

Esposizione:

Uso del suolo: pascolo

Vegetazione: *Pistacia lentiscus* L., *Euphorbia*,
canne e *Juncus*

Morfologia: pianeggiante

Posizione fisiografica: laguna

Substrato litologico: depositi palustri

Pietrosità totale: 0 %

Rocciosità: 0 %

Erosione: assente

Drenaggio: molto lento

Descrizione del profilo



Sequenza di orizzonti: Oa - A - 2C - 3Cg1 -
4Cg2

Oa: 4 – 0 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 10YR3/2, da umido 10 YR2/2; tessitura franco sabbiosa; scheletro 0 %; aggregazione: granulare, molto fine e fine, forte; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato poco adesivo e non plastico; pori abbondanti, molto piccoli e piccoli; effervescenza debole; radici abbondanti, piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica intensa, foglie e steli di giunco.

A: 0 – 3/5 cm

limite abrupto, ondulato; umido; colore da secco 10YR6/6, da umido 10 YR4/6; tessitura franco limosa; scheletro 0 %; aggregazione: poliedrica subangolare, molto fine e fine, moderata; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori comuni, molto piccoli e piccoli; effervescenza violenta; radici abbondanti, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio normale; attività biologica intensa.

2C: 3/5 – 29/33 cm

limite abrupto, ondulato; umido; colore da secco 10YR7/4, da umido 10YR5/4; tessitura sabbiosa; scheletro 0 %; aggregazione: massiva; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori comuni, molto piccoli; screziature 3%, evidenti e nette, di varie dimensioni, 10YR5/6; effervescenza violenta; radici abbondanti, grandi, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica scarsa.

3Cg1: 29/33 - 41 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 10YR5/8, da umido 10YR5/8; tessitura franco limosa; scheletro 0 %; aggregazione: massiva; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori pochi, molto piccoli; screziature 10%, molto evidenti e nette, di varie dimensioni, 10YR4/2; effervescenza violenta; radici comuni, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio lento; attività biologica scarsa.

4Cg2: 41 - >76 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 10YR5/4, da umido 10YR5/4; tessitura sabbioso franca; scheletro 0 %; aggregazione: massiva; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori pochi, molto piccoli; screziature 10%, molto evidenti e nette, di varie dimensioni, 10YR4/2; effervescenza violenta; radici comuni, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio lento; attività biologica scarsa.

Classificazione Soil Taxonomy 2010: coarse-loamy over sandy, carbonatic, thermic Aquic Xerorthent

Classificazione WRB 2007: Gleyic Fluvisol (Calcaric, Ruptic)

Pedon 9



Località: Sa Masa (comune di Gonnese)

Coordinate: Lat. 39°16'38''; Long. 8°27'54''

Quota: 7 m s.l.m.

Pendenza: 0 %

Esposizione:

Uso del suolo: poco pascolo

Vegetazione: *Pistacia lentiscus* L.,
Euphorbia, canne e *Juncus*

Morfologia: pianeggiante

Posizione fisiografica: laguna

Substrato litologico: depositi palustri

Pietrosità totale: 0 %

Rocciosità: 0 %

Erosione: assente

Drenaggio: molto lento

Descrizione del profilo



Sequenza di orizzonti: Oa - A - 2C1 - 3C2 - 4C3
- 5C4 - 6C5

Oa: 3 - 0 cm

limite abrupto, ondulato; umido; colore da secco 10YR3/2, da umido 10YR2/2; tessitura franco sabbiosa; scheletro 0 %; aggregazione: granulare, molto fine e fine, forte; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato poco adesivo e non plastico; pori abbondanti, molto piccoli, piccoli e medi; effervescenza violenta; radici abbondanti, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica intensa, foglie e steli di giunco.

A: 0 - 8 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 7.5YR5/3, da umido 7.5YR3/3; tessitura franco limosa; scheletro 0 %; aggregazione: poliedrica subangolare, molto fine e fine, moderata; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori abbondanti, molto piccoli, piccoli e medi; effervescenza violenta; radici abbondanti, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica intensa.

2C1: 8 - 12 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 10YR7/4, da umido 10YR5/4; tessitura franco limosa; scheletro 0 %; aggregazione: massiva; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori pochi, molto piccoli; effervescenza violenta; radici abbondanti, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio lento; attività biologica scarsa.

3C2: 12 – 25 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 10Y7/4, da umido 10 YR 6/4; tessitura sabbioso franca; scheletro 0 %; aggregazione: massiva; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori comuni, molto piccoli e piccoli; effervescenza violenta; screziature 10%, molto evidenti e nette, di varie dimensioni, 7.5YR5/8; radici abbondanti, grandi, medie e piccole, andamento obliquo, verticale ed orizzontale; drenaggio normale; attività biologica scarsa.

4C3: 25 – 40 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 10YR7/3, da umido 10YR5/3; tessitura franco sabbiosa; scheletro 0 %; aggregazione: massiva; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori comuni, molto piccoli; effervescenza notevole; screziature 15%, molto evidenti e nette, di varie dimensioni, 10YR6/8; radici comuni, medie e piccole, andamento obliquo ed orizzontale; drenaggio normale; attività biologica scarsa.

5C4: 40 – 59 cm

limite abrupto, lineare; umido; colore da secco 10YR7/3, da umido 10YR5/3; tessitura franco limosa; scheletro 0 %; aggregazione: massiva; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori pochi, molto piccoli; effervescenza violenta;

screziature 25%, molto evidenti e nette, di varie dimensioni, 7.5YR5/8; radici comuni, medie e piccole, andamento obliquo ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica scarsa.

6C5: 59 - >120 cm

umido e bagnato oltre i 90 cm di profondità; colore da secco 10YR6/4, da umido 10YR4/3; tessitura sabbiosa; scheletro 0 %; aggregazione: massiva; consistenza: da secco soffice, da umido molto friabile, da bagnato non adesivo e non plastico; pori comuni, molto piccoli e piccoli; effervescenza violenta; screziature 5%, molto evidenti e nette, di varie dimensioni, 10YR5/6; radici comuni, medie e piccole, andamento obliquo ed orizzontale; drenaggio rapido; attività biologica scarsa.

Classificazione Soil Taxonomy 2010: coarse-loamy over sandy, carbonatic, thermic Oxyaquic Xerofluvent

Classificazione WRB 2007: Haplic Fluvisol (Calcaric, Ruptic)

3.2. Tabelle risultati analisi chimico-fisiche di routine

Le Tabelle seguenti riportano i dati delle analisi chimico-fisiche di routine, ossia quelle abitualmente previste per la caratterizzazione dei suoli (vedi 1.5.1). Tali dati sono stati utilizzati, insieme con le indagini in sezione sottile, per la classificazione dei suoli (3.4) secondo la tassonomia di riferimento.

Pedon	Horizon	Depth (cm)	Fine earth fraction (g/ kg)					pH (H2O)	pH (KCl)	C.E.C me/100g	Exchangeable cations (mg/kg)				Tot. Ac. me/100g	E.S.P.	B.S. %
			C.sand	F. sand	C. silt	F. silt	Clay				Na	K	Ca	Mg			
P1	^ACm	0-0.3/0.5	201	576	155	54	14	7.6	7.5	9.4	16.6	13.6	1524	200.4	0.0	0.8	100
plot 1	^AC1	0.3/0.5-8/14	170	655	111	56	8	7.5	7.5	9.2	16.3	13.9	1500	196.8	0.0	0.8	100
C.Pisano	^AC2	8/14-16.5/20.5	310	386	171	122	11	7.3	7.2	16.9	14.2	12.1	2880	294.0	0.0	0.4	100
	2^C	16.5/20.5- >30	489	195	269	14	33	4.5	3.8	288.0	81.6	48.9	13499	505.8	216.0	0.1	25
P2	^ACm	0-0.2/1	229	421	200	150	0	7.6	7.4	10.5	58.4	19.6	1236	494.4	0.0	2.4	100
plot 2	^AC	0.2/1-7/11	244	458	169	116	13	7.5	7.6	12.4	20.2	15.2	2256	124.8	0.0	0.7	100
C.Pisano	2^Cy	7/11- >20	464	165	303	34	34	5.2	4.8	193.5	65.4	46.4	13799	282.0	121.9	0.1	37
P3	^Ap1	0-1.5/1.8	199	539	144	104	14	7.2	6.9	30.1	21.1	52.3	2412	63.6	17.0	0.3	43
plot 9	^Ap2	1.5/1.8-15/17	333	446	177	36	8	7.1	6.8	53.8	24.5	29.5	6263	54.7	21.9	0.2	59
C.Pisano	^2C	15/17- >22	512	156	299	12	21	4.8	4.1	263.6	60.6	40.8	15659	70.2	184.5	0.1	30
P4	^Ap1	0-0.5/1	196	450	210	126	18	7.5	7.2	14.7	22.4	52.6	2712	115.8	0.0	0.7	100
plot 10	^Ap2	0.5/1-14/17	237	553	163	24	23	7.3	6.8	20.7	16.8	26.4	3192	62.0	4.1	0.4	80
C.Pisano	^2C	14/17- >35	277	532	131	50	10	7.2	7.0	8.5	13.3	13.6	1356	92.3	0.8	0.7	90
P5	A	0-15	259	182	260	156	143	7.3	6.3	24.5	45.6	336.0	2352	346.8	8.8	0.8	64
	AB	15-28	157	150	226	174	294	7.3	6.2	18.8	48.8	356.4	1584	344.4	7.0	1.1	63
Serra	Bw	28-60/65	55	81	150	116	598	7.3	6.0	19.8	93.8	373.2	1440	453.6	7.5	2.1	62
Merareddu	R	60/65- >60/65	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P6	A	0-10	286	155	216	222	121	7.1	6.4	29.1	45.6	378.0	2964	362.4	10.2	0.7	65
Pozzo	Bw	10-37/50	175	140	188	224	273	7.5	6.3	21.8	55.3	223.2	2040	385.2	7.6	1.1	65
S.Barbara	R	37/50- >37/50	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P7	A1	0-4	151	349	270	190	40	7.9	7.4	18.9	40.3	144.0	3000	410.4	0.0	0.9	100
Su Puzzu	A2	4-20/25	228	329	254	146	43	7.9	7.5	17.5	40.0	55.9	2796	392.4	0.0	1.0	100
Becciu	R	20/25- >20/25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P8	Oa	4-0	371	143	323	142	21	7.5	7.1	84.6	1608.0	216.6	13980	888.0	0.0	8.3	100
	A	0-3/5	231	126	425	184	34	7.6	7.4	13.1	224.4	38.0	2100	190.8	0.0	7.4	100
Sa Masa	2C	3/5-29/33	154	719	93	26	8	8.0	7.6	6.1	54.8	15.1	1114	37.9	0.0	3.9	100
	3Cg1	29/33-41	19	270	318	342	51	7.3	7.0	24.1	60.7	19.2	4644	75.5	0.0	1.1	100
	4Cg2	41- >76	139	675	149	24	13	8.1	7.8	17.0	65.2	14.2	3264	53.4	0.0	1.7	100
P9	Oa	3-0	432	160	211	134	63	7.2	6.9	88.9	1734.0	315.6	13500	1602.0	0.0	8.5	100
	A	0-8	340	132	438	60	30	7.5	7.1	17.8	316.8	68.6	2712	334.8	0.0	7.7	100
Sa Masa	2C1	8-12	36	148	338	424	54	7.8	7.5	5.0	79.0	29.4	804	71.0	0.0	6.8	100
	3C2	12-25	84	652	200	46	18	7.8	7.4	9.4	48.5	17.4	1764	46.0	0.0	2.2	100
	4C3	25-40	42	488	337	122	11	7.8	7.3	26.4	54.4	16.7	5148	58.2	0.0	0.9	100
	5C4	40-59	6	335	372	264	23	8.0	7.4	21.0	56.3	17.0	4044	64.1	0.0	1.2	100
	6C5	59- >120	261	608	101	20	10	8.1	7.6	5.1	55.8	15.2	893	47.6	0.0	4.7	100

Pedon	Horizon	Depth (cm)	SATURATION EXTRACT										org.C (g/Kg)	carbonates g/Kg 22 °C
			humidity %	conductivity (mS/cm)	alkalinity g/Kg	mg/Kg		soluble cations me/100g				SAR		
						chlorides	sulfates	Ca2	Mg2	Na2	K2			
P1	^ACm	0-0.3/0.5	22.9	11320	1.7	83.1	1512.1	0.471	1.237	0.279	0.019	2	11	563
plot 1	^AC1	0.3/0.5-8/14	24.3	4460	0.7	9.6	544.6	0.589	0.855	0.017	0.003	0.13	9	572
C.Pisano	^AC2	8/14-16.5/20.5	22.7	5850	0.9	6.6	752.6	0.514	0.992	0.012	0.003	0.09	14	604
	2^C	16.5/20.5- >30	33.0	14190	3.0	22.9	3396.9	0.633	1.892	0.084	0.003	0.41	2	tracce
P2	^ACm	0-0.2/1	21.6	9440	1.3	54.2	1139.5	0.444	1.117	0.176	0.014	1.35	17	565
plot 2	^AC	0.2/1-7/11	23.4	3490	0.5	9.0	349.0	0.617	0.509	0.033	0.004	0.29	12	517
C.Pisano	2^Cy	7/11- >20	34.2	9610	2.1	13.7	2181.6	0.695	1.831	0.037	0.012	0.18	3	27
P3	^Ap1	0-1.5/1.8	35.7	2870	0.7	14.1	370.9	1.130	0.145	0.031	0.012	0.21	61	402
plot 9	^Ap2	1.5/1.8-15/17	38.5	2590	0.6	21.0	397.5	1.280	0.059	0.015	0.008	0.09	66	322
C.Pisano	^2C	15/17- >22	32.5	6880	1.4	17.6	1292.2	0.688	1.523	0.019	0.010	0.10	5	assente
P4	^Ap1	0-0.5/1	33.7	2450	0.5	16.0	302.0	0.879	0.178	0.024	0.016	0.18	58	435
plot 10	^Ap2	0.5/1-14/17	50.3	2630	0.8	8.2	552.9	1.617	0.153	0.017	0.011	0.008	37	440
C.Pisano	^2C	14/17- >35	34.2	3100	0.7	7.0	491.2	0.917	0.594	0.010	0.007	0.06	14	489
P5	A	0-15	37.2	0.4	0.1	10.2	7.6	0.069	0.038	0.033	0.027	0.75	43	tracce
	AB	15-28	33.7	0.3	0.1	5.4	3.9	0.033	0.020	0.030	0.020	1.01	27	assente
Serra	Bw	28-60/65	45.2	0.2	0.1	9.2	5.8	0.028	0.007	0.049	0.013	1.72	11	assente
Merareddu	R	60/65- >60/65	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P6	A	0-10	35.3	0.5	0.1	7.7	5.3	0.077	0.043	0.032	0.026	0.7	37	assente
Pozzo	Bw	10-37/50	31.4	0.3	0.1	2.0	3.3	0.030	0.014	0.028	0.006	1.04	18	assente
S.Barbara	R	37/50- >37/50	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P7	A1	0-4	36.0	0.7	0.2	9.9	5.2	0.114	0.082	0.041	0.018	0.68	38	448
Su Puzzu	A2	4-20/25	34.3	0.6	0.1	11.3	3.5	0.113	0.079	0.032	0.003	0.55	24	472
Becciu	R	20/25- >20/25	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
P8	Oa	4-0	64.6	8120	3.3	771.1	864.7	2.495	0.880	2.481	0.129	7.52	129	116
	A	0-3/5	42.1	3930	1.1	97.8	523.7	1.178	0.343	0.498	0.027	2.78	15	388
Sa Masa	2C	3/5-29/33	27.1	2740	0.5	29.5	241.8	0.569	0.135	0.164	0.012	1.68	3	641
	3Cg1	29/33-41	27.0	3230	0.6	26.5	324.0	0.759	0.210	0.163	0.011	1.43	3	601
	4Cg2	41- >76	25.0	2100	0.3	29.9	130.8	0.279	0.135	0.164	0.007	2.28	2	720
P9	Oa	3-0	70.2	7260	3.3	717.5	1015.9	2.441	1.272	2.063	0.140	5.72	202	108
	A	0-8	60.2	3340	1.3	146.3	517.4	1.167	0.507	0.680	0.056	3.03	25	199
Sa Masa	2C1	8-12	31.4	2.3	0.5	38.8	184.0	0.417	0.182	0.202	0.020	2.08	9	629
	3C2	12-25	26.1	1896	0.3	23.0	130.8	0.304	0.119	0.124	0.011	1.67	6	701
	4C3	25-40	26.3	2570	0.4	26.4	223.8	0.531	0.151	0.140	0.011	1.47	5	733
	5C4	40-59	28.5	2010	0.4	32.3	143.9	0.308	0.161	0.162	0.013	1.99	6	773
	6C5	59- >120	24.9	1609	0.3	22.6	88.2	0.191	0.106	0.122	0.009	2.01	5	693

3.3 Sezioni sottili

La descrizione riportata in questa sede è funzionale alle finalità del presente lavoro e si limita perciò a riportare le informazioni ritenute utili nel quadro dell'indagine svolta. Pertanto, essa non segue strettamente le indicazioni fornite dai manuali solitamente utilizzati per la descrizione delle sezioni sottili di suolo, ad esempio quello di Bullock et al. (1985), che richiedono una completezza ed una accuratezza ritenute eccessive in questa sede nonché una competenza specifica. I termini utilizzati nella descrizione fanno comunque riferimento al manuale di Bullock et al. (1985) così come già specificato nel capitolo Materiali e metodi.

Pedon 1

L'orizzonte \wedge AC1 (parte superiore delle figure 1a e 1b) è costituito prevalentemente da granuli della dimensione della sabbia fine (200-50 μ m), ben selezionati, prevalentemente subarrondati o smussati. Il grado strutturale è molto debole ed il colore chiaro. Non sono presenti figure pedogenetiche di rilievo. Il passaggio all'orizzonte \wedge AC2 (parte inferiore della figura 1) è marcato da un addensamento dei granuli, con conseguente riduzione dei vuoti. Al passaggio fra i due orizzonti, in corrispondenza dell'addensamento dei granuli, si nota la presenza di ossidi, probabilmente di Fe o Fe e Mn. La composizione dei granuli è essenzialmente carbonatica, come evidenziato dai tipici colori di estinzione (figura 1b).

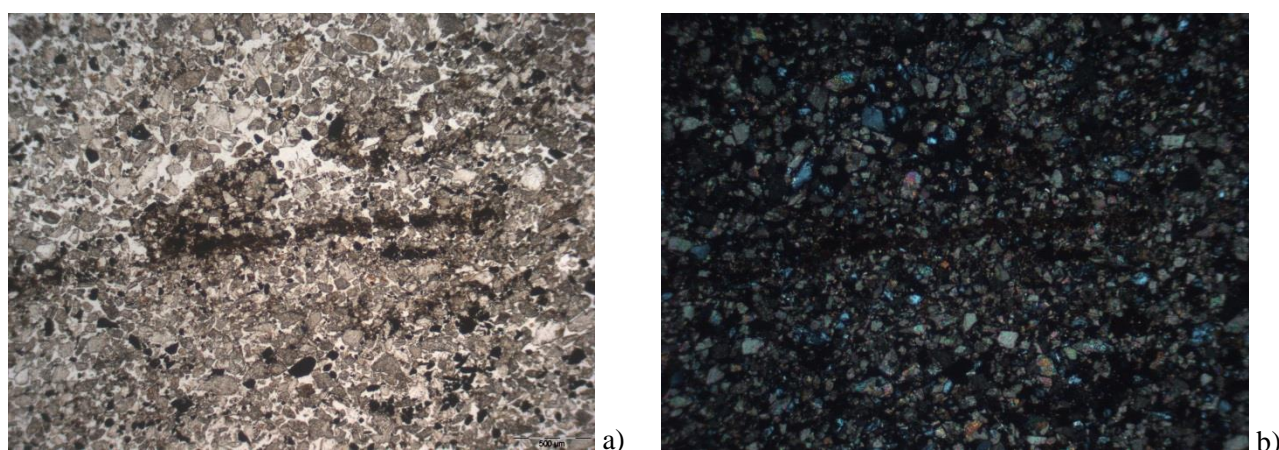


Figura 1. Microfotografia degli orizzonti \wedge AC1 (parte superiore) e \wedge AC2 (parte inferiore) del P1 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

Nella porzione centrale dell'orizzonte \wedge AC2 (figure 2a e 2b), aumenta la percentuale di granuli della dimensione della sabbia grossa (2-0,2 mm) ed anche il contenuto in ossidi, talvolta posizionati intorno ai granuli a formare dei rivestimenti (*coating*). La composizione è ancora prevalentemente carbonatica (figura 2b).

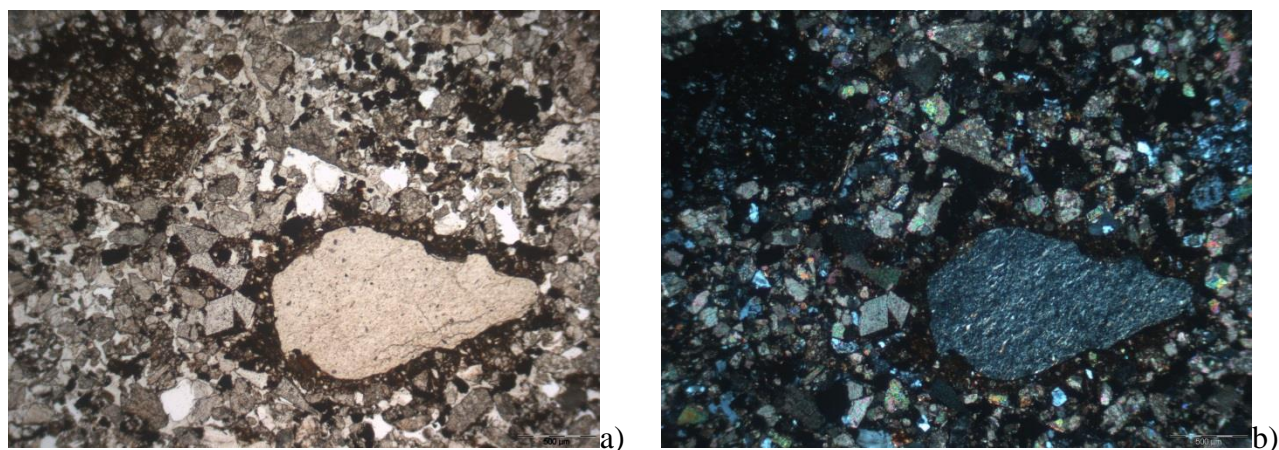


Figura 2. Microfotografia della porzione centrale dell'orizzonte \wedge AC2 del P1 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

L'orizzonte 2^C evidenzia un notevole aumento degli ossidi ed una loro chiara disposizione in bande orizzontali (figura 3a). I granuli sono sempre addensati e sono ben evidenti dei vuoti planari posizionati sia parallelamente che perpendicolarmente alla stratificazione (figura 3a). In questo orizzonte la componente carbonatica è marginale (figura 3b).

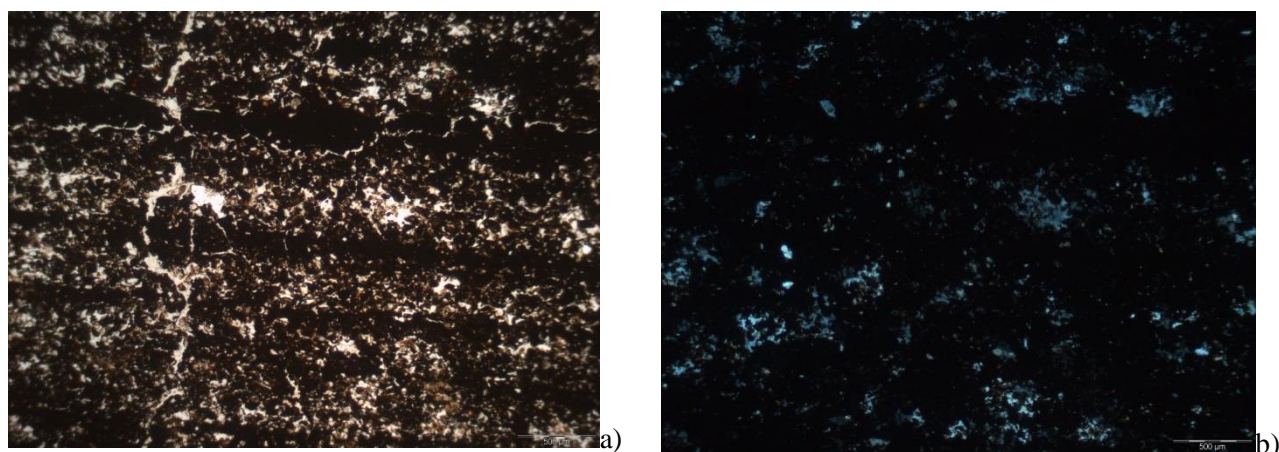


Figura 3. Microfotografia dell'orizzonte 2^C del P1 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

Pedon 2

L'orizzonte ^{AC} (figure 4a e 4b) presenta caratteri molto simili a quelli dell'orizzonte ^{AC2} del P1. In particolare, anche in questo caso gli ossidi sono talvolta posizionati intorno ai granuli a formare dei rivestimenti (*coating*) (figura 4a) e la composizione è prevalentemente carbonatica (figura 4b).

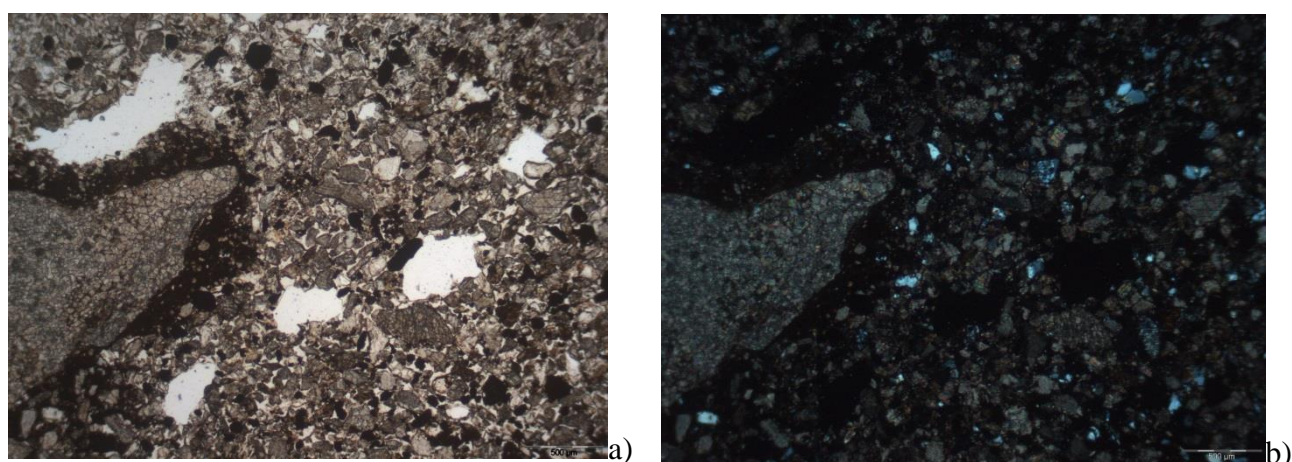


Figura 4. Microfotografia dell'orizzonte ^{AC} del P2 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

L'orizzonte 2^{Cy} evidenzia un notevole aumento degli ossidi ed una loro disposizione in bande orizzontali (figura 5a). I granuli sono sempre addensati e sono ben evidenti dei vuoti planari posizionati sia parallelamente che perpendicolarmente alla stratificazione (figura 5a). Sono inoltre ben riconoscibili frammenti di residui vegetali ed accumuli di gesso concentrati nella porzione

superiore dell'orizzonte (figura 5a). In questo orizzonte la componente carbonatica è marginale (figura 5b).

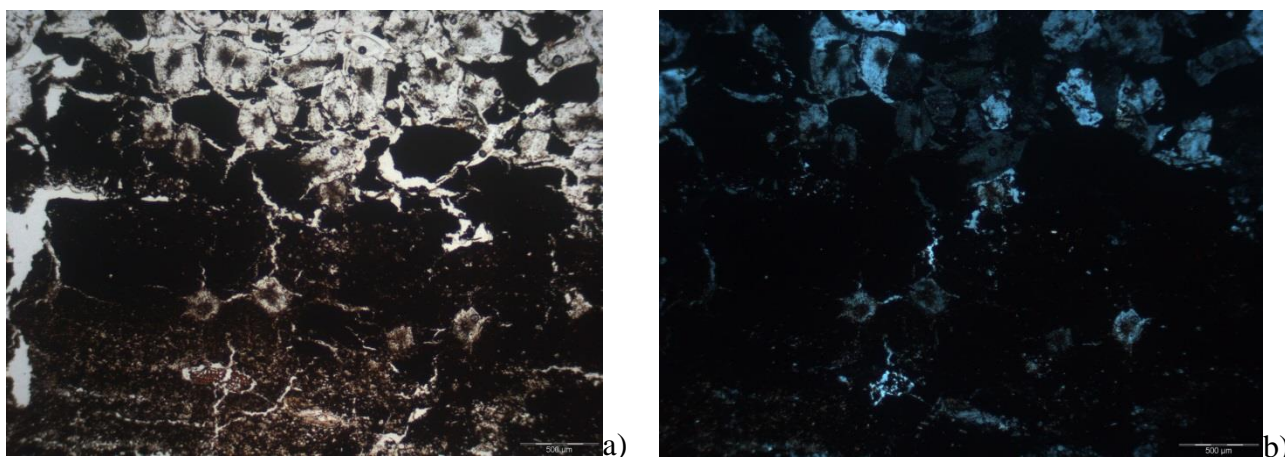


Figura 5. Microfotografia dell'orizzonte 2^{Cy} del P2 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

Pedon 5

L'orizzonte A (figure 6a e 6b) è caratterizzato dalla presenza di materiale di colore marron scuro ricco in sostanza organica e da granuli con dimensioni prevalenti dalla sabbia (2,0-0,05 mm) al limo grossolano (0,05-0,02 mm). Sono ben riconoscibili frammenti di residui vegetali (figura 6a).

L'orizzonte AB è caratterizzato dalla presenza di materiale fine di colore bruno rossastro organizzato in una struttura che varia da poliedrica angolare a poliedrica subangolare (figura 7a). Gli aggregati sono separati da un insieme di vuoti planari senza orientamento preferenziale e si riconoscono scarsi frammenti vegetali (figura 7a). I granuli sono costituiti principalmente da quarzo (figura 7b).

L'orizzonte Bw presenta materiale molto fine (argilla) di colore rossastro e degli ossidi di Fe o di Fe e Mn localizzati intorno a granuli di quarzo a formare dei rivestimenti (*coating*) o ad occupare dei vuoti planari (*infilling*) (figura 8a). La massa fine argillosa è caratterizzata da una distribuzione striata (*striated b-fabric*) (figura 8b). I domini birifrangenti sono infatti disposti in aree allungate disposte parallelamente alle superfici dei vuoti (distribuzione porostriata), intorno ai granuli (distribuzione granostriata), in gruppi paralleli o subparalleli (distribuzione striata parallela) o indipendentemente gli uni dagli altri (distribuzione monostriata) (figura 8b).

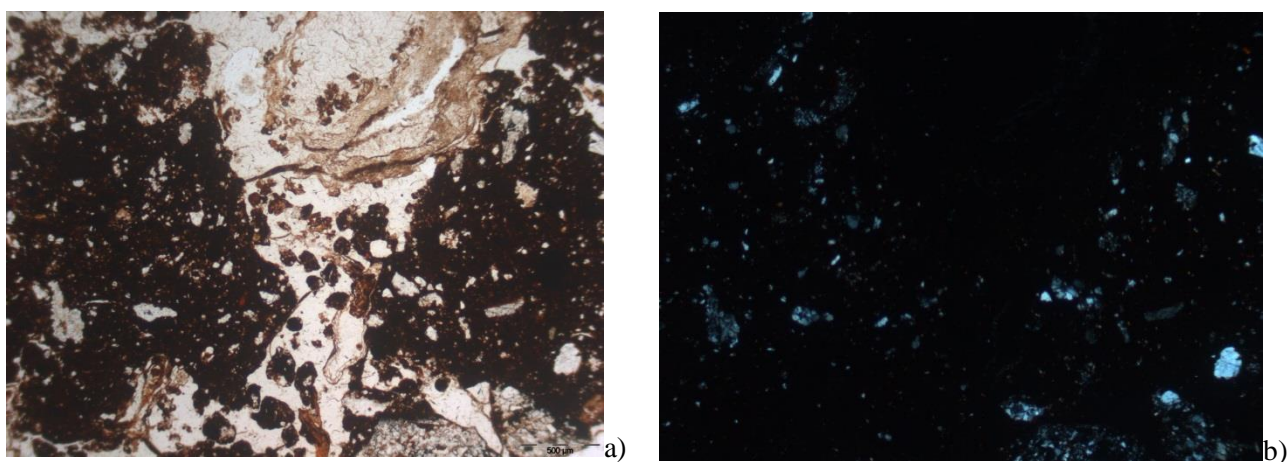


Figura 6. Microfotografia dell'orizzonte A del P5 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

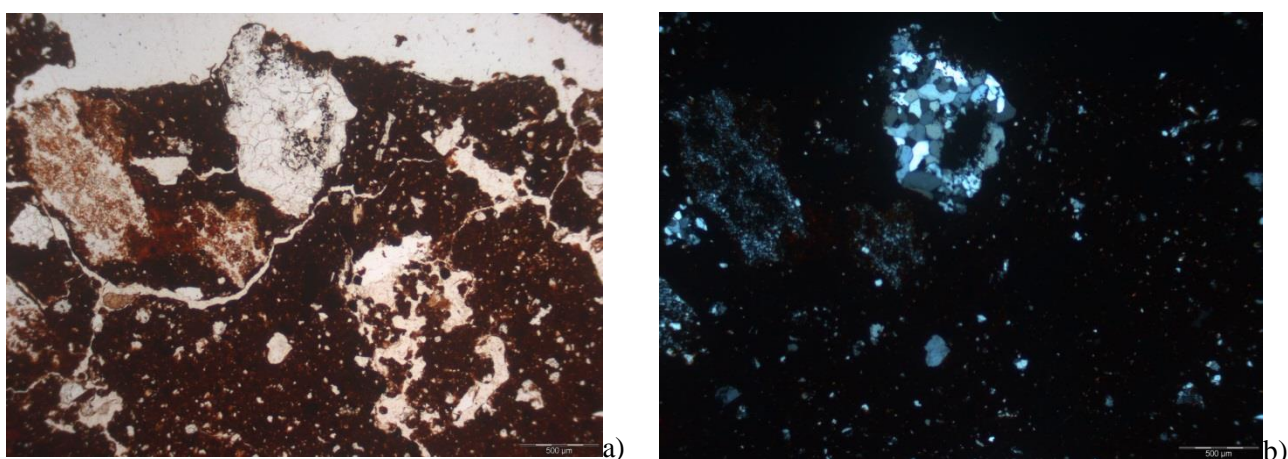


Figura 7. Microfotografia dell'orizzonte AB del P5 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

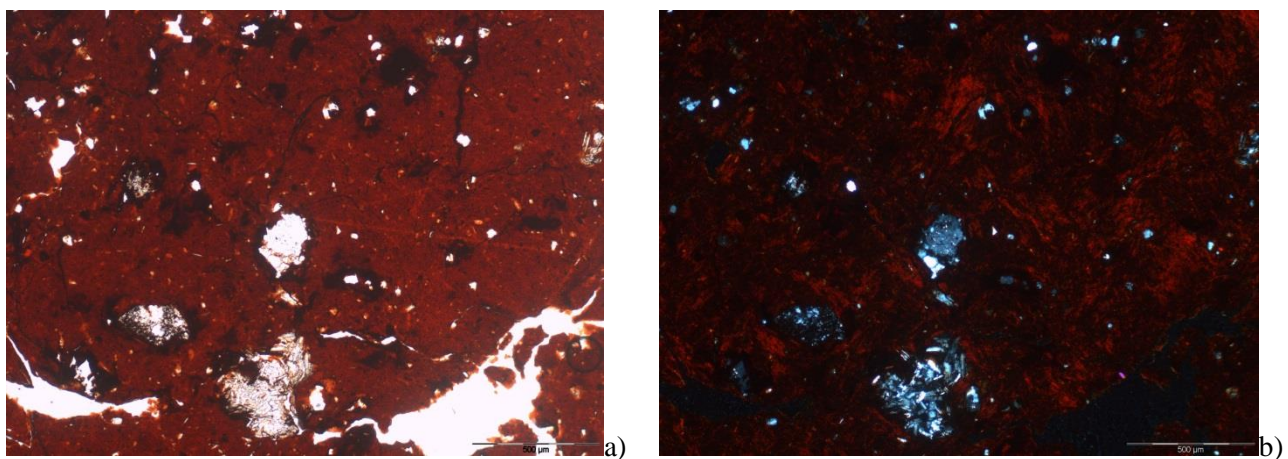


Figura 8. Microfotografia dell'orizzonte Bw del P5 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

Pedon 6

L'orizzonte A (figure 9a e 9b) è caratterizzato dalla presenza di materiale fine con distribuzione indifferenziata (*undifferentiated b-fabric*), di colore bruno rossastro, ricco in sostanza organica e da

granuli di quarzo con dimensioni non selezionate che vanno dalla sabbia grossa (2,0-0,2 mm) al limo fine (0,02-0,002 mm). Sono ben riconoscibili frammenti di residui vegetali (figura 9a).

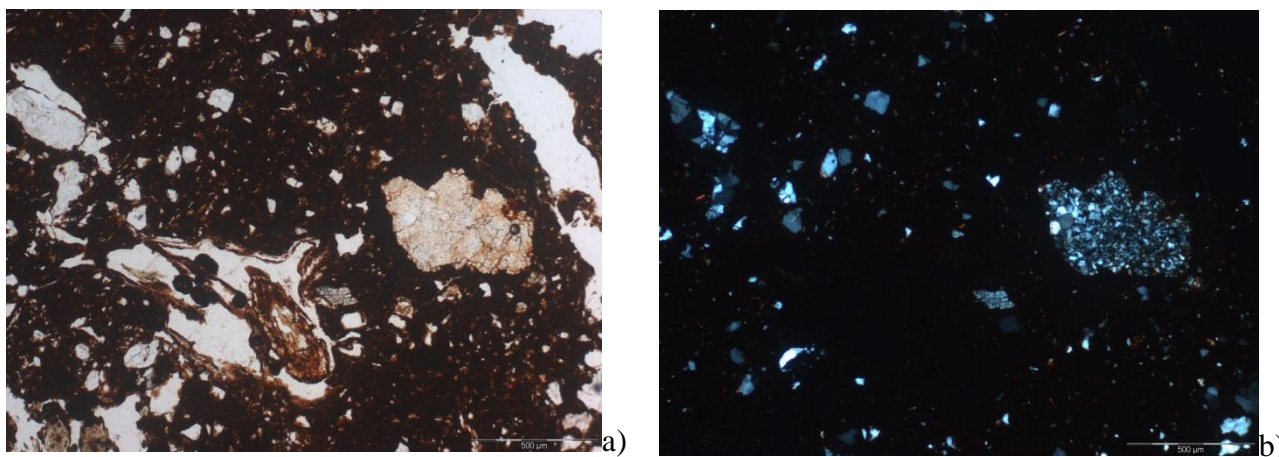


Figura 9. Microfotografia dell'orizzonte A del P6 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

Nell'orizzonte Bw (figure 10a e 10b) la distribuzione è indifferenziata (*undifferentiated b-fabric*), il materiale molto fine (argilla) aumenta notevolmente rispetto all'orizzonte superiore, il colore rimane bruno rossastro, sono ancora presenti granuli di quarzo delle varie dimensioni della sabbia e del limo e gli aggregati sono separati da un insieme di vuoti planari senza orientamento preferenziale.

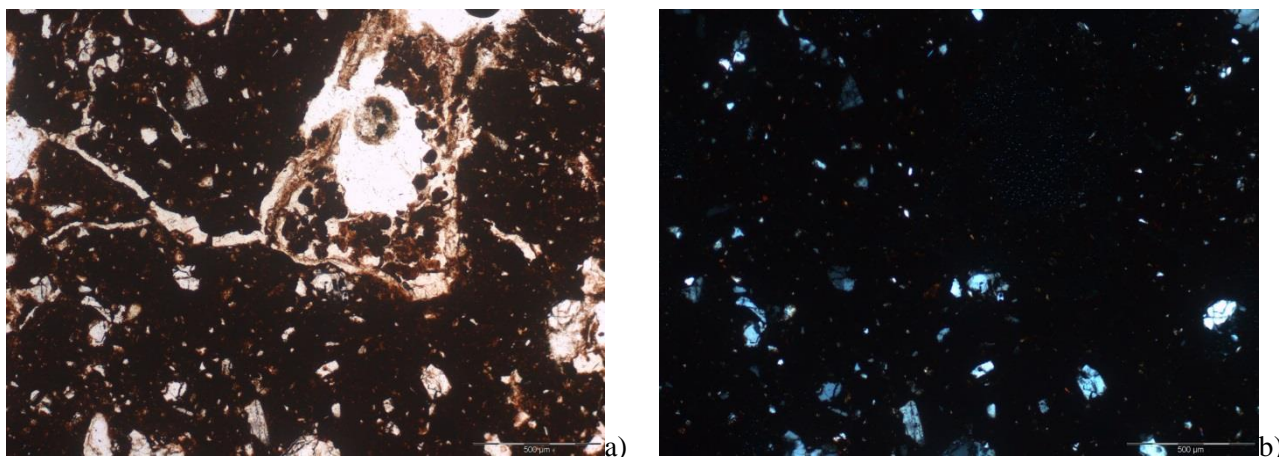


Figura 10. Microfotografia dell'orizzonte Bw del P6 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

Pedon 7

L'orizzonte A2 (figure 11a e 11b) presenta una struttura granulare e poliedrica subangolare con gli aggregati separati tra di loro da pori d'impacchettamento composti (*compound packing voids*). Gli aggregati, contenenti abbondante sostanza organica, non si accomodano gli uni con gli altri. I granuli minerali sono costituiti principalmente da carbonati e secondariamente da quarzo. L'attività

biologica è intensa, come testimoniato dalla presenza di fori dovuti al passaggio di lombrichi e successivamente parzialmente riempiti da piccoli aggregati organo-minerali (figure 12a e 12b).

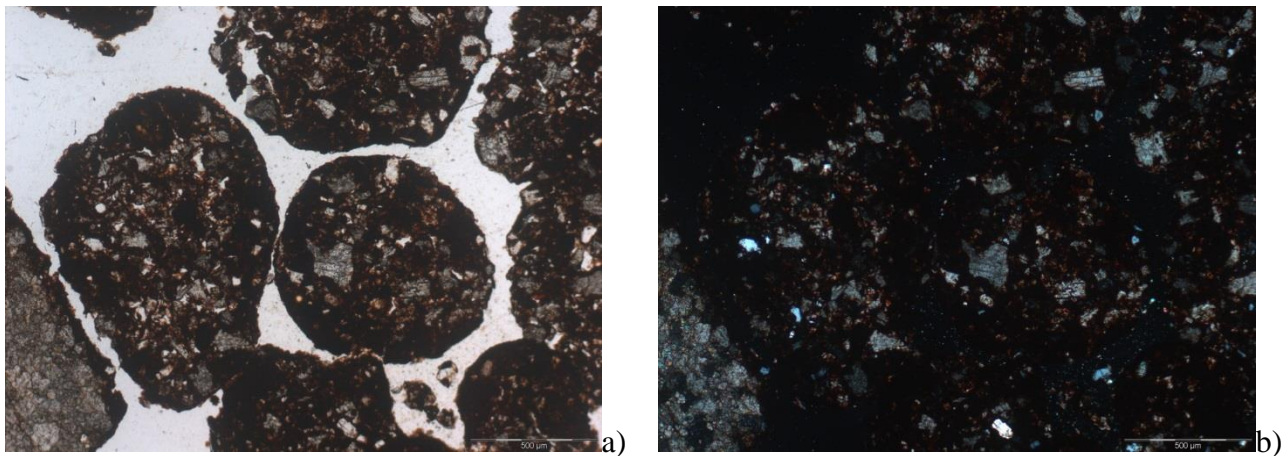


Figura 11. Microfotografia dell'orizzonte A2 del P7 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

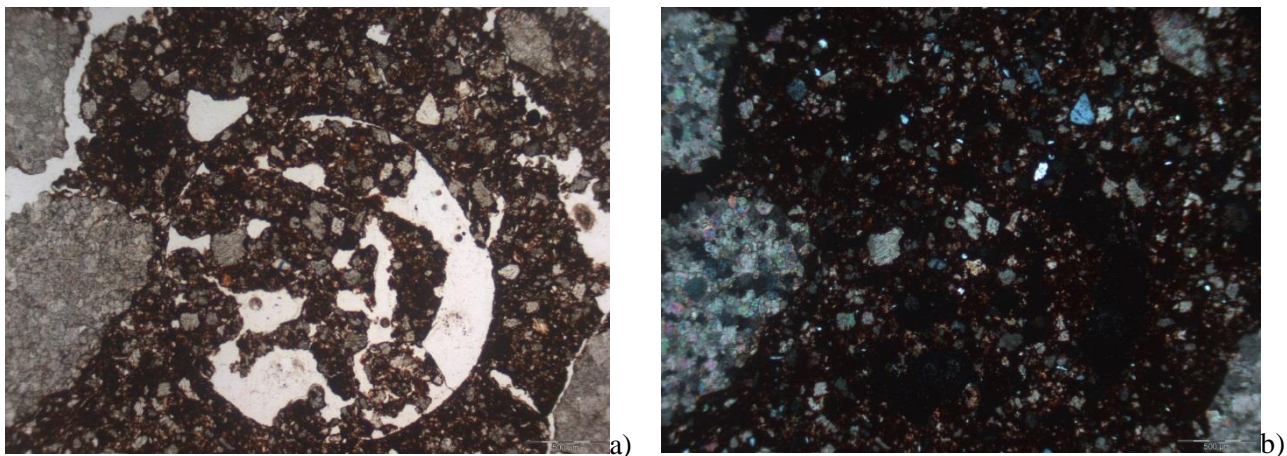


Figura 12. Microfotografia di un particolare dell'orizzonte A2 del P7 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

Pedon 8 e 9

Questi due pedon vengono trattati insieme in quanto presentano caratteri molto simili. Infatti, in entrambi i suoli gli orizzonti presentano caratteri pedogenetici molto poco evidenziati. Ciò è dovuto all'età molto recente di questi suoli ed all'ambiente in cui si trovano, cioè la palude di Sa Masa.

Le sezioni sottili hanno evidenziato principalmente la presenza di strutture sedimentarie. A titolo di esempio si riportano di seguito le sezioni sottili dell'orizzonte 3Cg1 del P8 (figure 13a e 13b) e degli orizzonti 4C3 e 5C4 del P9 (figure 14 e 15).

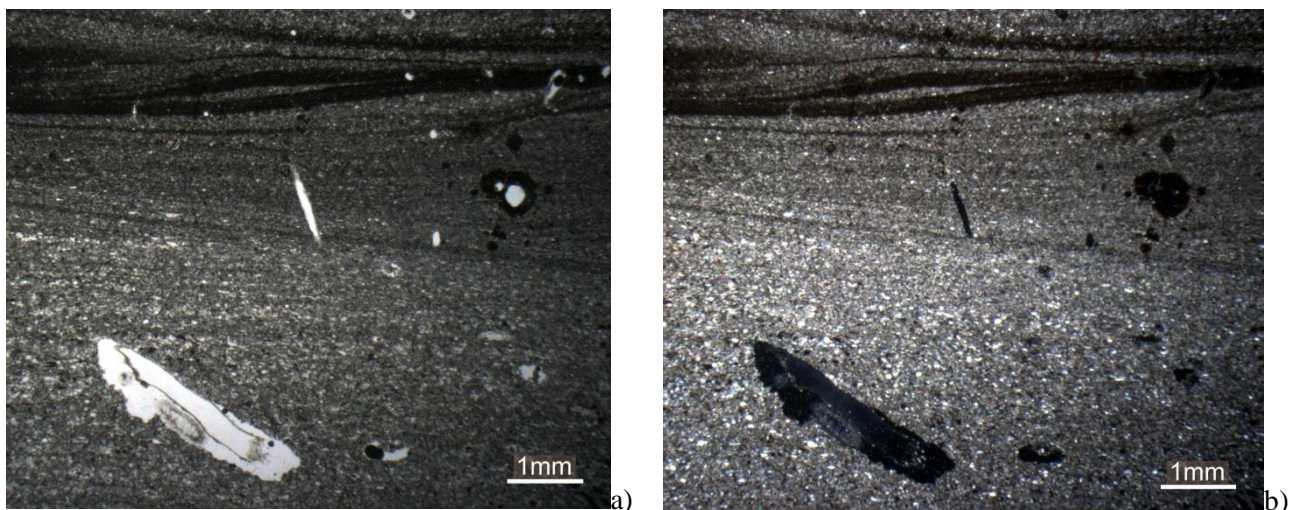


Figura 13. Microfotografia di un particolare dell'orizzonte 3Cg1 del P8 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

In tutte le figure sono ben visibili dei set di lamine riferibili a delle pulsazioni deposizionali, con riattivazioni anche debolmente erosionali, con laminazioni incrociate tipiche di strutture di fondo tipo *ripple*. La tipologia delle strutture e le classi granulometriche coinvolte indicano un ambiente con basse velocità di flusso (sui $0,5 \text{ m s}^{-1}$) debolmente instabile ed una profondità rispetto al pelo dell'acqua di circa 0,5 m (Allen, 1997). La gradazione può essere riferita ad un succedersi di microeventi. Le micrografie a nicol incrociati mettono in evidenza la composizione carbonatica della stragrande maggioranza dei granuli.

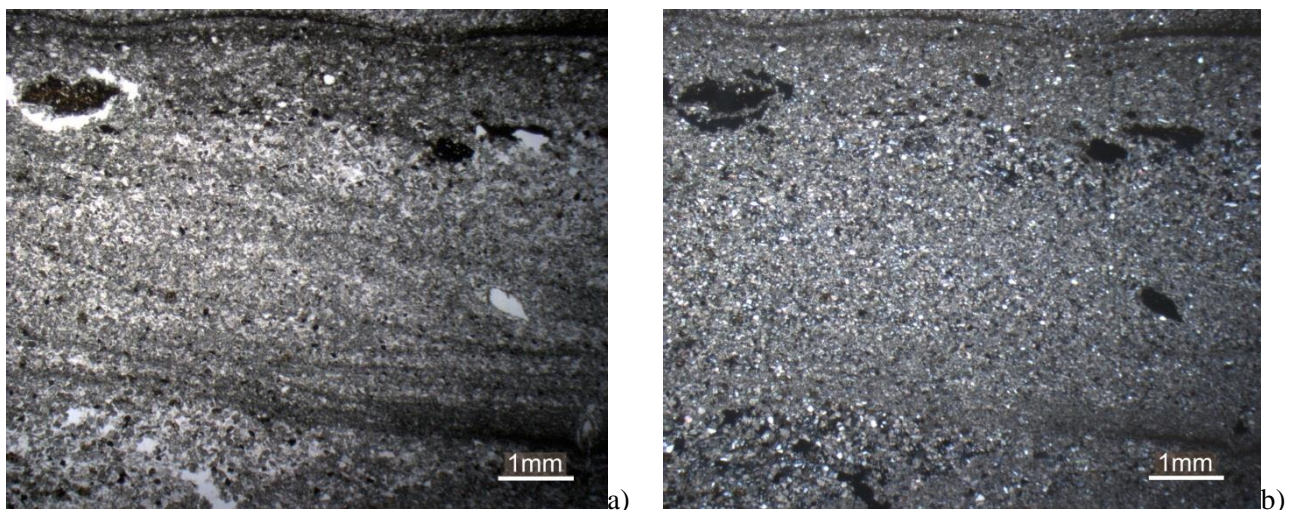


Figura 14. Microfotografia di un particolare dell'orizzonte 4C3 del P9 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

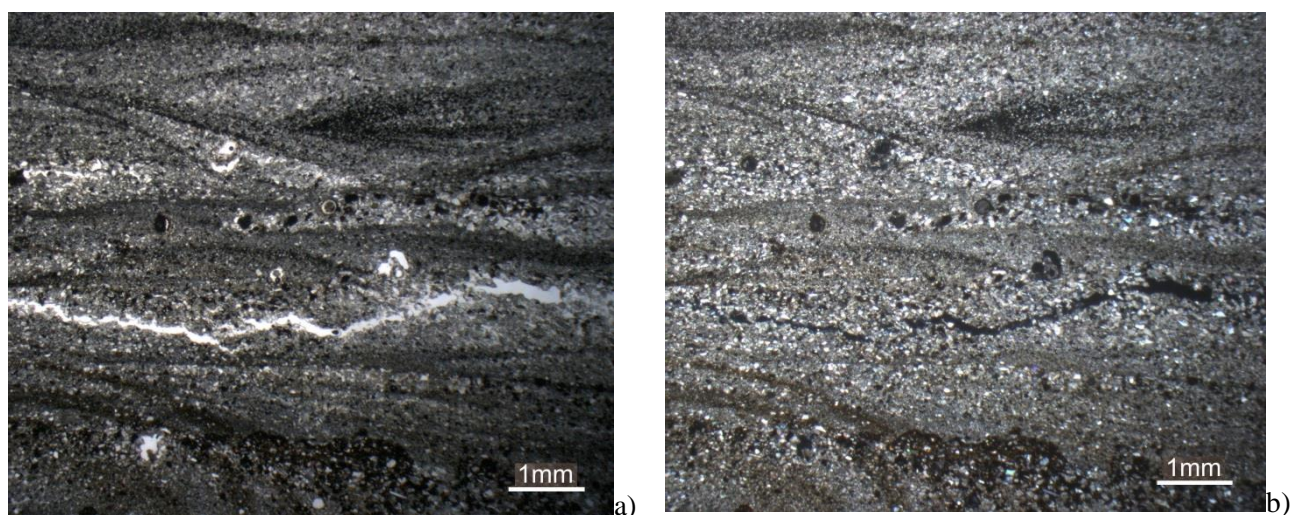


Figura 15. Microfotografia di un particolare dell'orizzonte 5C4 del P9 in luce polarizzata (a) ed a nicol incrociati (b).

3.4 Interpretazione dei dati

Le descrizioni morfologiche di campo hanno evidenziato che (i) i suoli sui materiali antropici nelle parcelle testimone dell'area di Campo Pisano (P1 e P2) sono caratterizzati dalla presenza di un sottile orizzonte superficiale cementato ed indurito che ricopre degli orizzonti minerali leggermente arricchiti in sostanza organica che giacciono al di sopra di un orizzonte non pedogenizzato; (ii) i suoli sui materiali antropici nelle parcelle trattate con compost dell'area di Campo Pisano (P3 e P4) sono caratterizzati dalla presenza di un epipedon arato fino alla profondità di 14-17 cm che ricopre un orizzonte non pedogenizzato; (iii) i suoli sui calcari dolomitici (P5, P6 e P7) sono da scarsamente a moderatamente profondi, con orizzonte(i) A in superficie ed orizzonte Bw ben espresso o assente e contatto litico con la roccia sottostante; (iv) i suoli sui depositi olocenici della palude di Sa Masa (P8 e P9) sono caratterizzati da una sequenza di cicli sedimentari diversi (marcati da differenze tessiturali). Nei suoli sui calcari dolomitici (P5, P6 e P7) la profondità del suolo e la presenza dell'orizzonte Bw sono da mettere in relazione con la pendenza e le dinamiche di versante da essa influenzate. Infatti, all'aumentare della pendenza del versante si riscontra una riduzione della profondità del suolo ed una riduzione dello spessore dell'orizzonte Bw, fino alla sua scomparsa in corrispondenza delle pendenze più elevate (P7).

Le analisi tessiturali evidenziano delle differenze, confermando le stime di campo, attribuibili ai diversi materiali parentali da cui derivano i suoli in esame. La reazione è generalmente da neutra a debolmente alcalina tranne che in alcuni orizzonti di P8 e P9, dove è moderatamente alcalina, e

negli orizzonti C di P1, P2 e P3, dove è da fortemente acida a moderatamente acida. Anche queste variazioni nel grado di reazione sono attribuibili ai diversi materiali parentali da cui originano i suoli studiati. Le analisi mineralogiche hanno infatti evidenziato una grande abbondanza di calcite e dolomite in P8 e P9, ed una predominanza di dolomite, associata a quarzo, in P7 e P4 e negli orizzonti A di P1, P2 e P3. Le analisi chimiche sul contenuto in CaCO_3 hanno confermato i dati mineralogici. Viceversa, negli orizzonti C di P1, P2 e P3 è preponderante il gesso, associato al quarzo. Questi ultimi tre orizzonti sono inoltre caratterizzati da valori di capacità di scambio cationico eccezionalmente elevati, determinati da elevatissimi valori di acidità totale. La motivazione di ciò è probabilmente da attribuire alla elevata presenza di gesso ed alla sua influenza nei processi chimici innescati dai reagenti utilizzati nelle analisi, ma non è ancora stata compresa pienamente. I contenuti in carbonio organico sono sempre più elevati negli orizzonti superficiali e decrescono regolarmente all'aumentare della profondità tranne che nel P9 e nell'orizzonte AC_2 del P1. Il complesso di scambio è sempre dominato dal calcio e la saturazione in basi è generalmente alta o molto alta, tranne che negli orizzonti C di P1, P2 e P3 dove è bassa o molto bassa.

Lo studio delle sezioni sottili ha consentito di perfezionare l'attribuzione delle sigle agli orizzonti pedogenetici, ma in generale, tranne che in un caso (P5), non ha messo in evidenza delle figure pedogenetiche di particolare rilievo per l'interpretazione complessiva dei suoli in esame.

Per quanto concerne la classificazione, P1, P2 e P3, non presentando orizzonti diagnostici di profondità, sono stati classificati come Dystric Anthropic Xerorthents a livello di Sottogruppo della Soil Taxonomy (Soil Survey Staff, 2010). Il P4 è stato classificato come Anthropic Xerorthent. Le attuali chiavi della Soil Taxonomy non contemplano ancora le indicazioni fornite dall'International Committee for the Classification of Anthropogenic Soils (ICOMANTH, 2012), da noi seguite. In particolare, seguendo tali indicazioni, è stato utilizzato il termine aggiuntivo Anthropic per i Sottogruppi extragrado, scegliendo di affiancarlo al nome del Grande Gruppo Xerorthents per mettere in risalto la maggiore importanza dell'intervento antropico rispetto al carattere della saturazione in basi (Dystric). A livello di famiglia è stata utilizzata la Classe *spolic* per materiali alterati dall'uomo e trasportati dall'uomo. Il WRB (IUSS Working Group WRB, 2007), invece, contiene già al proprio interno dei gruppi di suolo di origine antropica: tutti e 4 i pedon sono stati classificati come Spolic Technosols. Entrambe le classificazioni non mettono però in evidenza il fatto che in P3 e P4 si sia provveduto ad aratura e trattamento con compost.

Nel P5, nonostante il notevole aumento del contenuto in argilla nell'orizzonte profondo rispetto agli

orizzonti più superficiali, non sono state riscontrate pellicole di argilla, come confermato dall'analisi microscopica delle sezioni sottili. Questo aumento del contenuto in argilla in profondità non sembra quindi imputabile ad attuali processi di spostamento dell'argilla stessa dagli orizzonti superficiali a quelli profondi. Questo suolo è caratterizzato da un processo di rubefazione tipico delle cosiddette 'Terre Rosse' (che però presentano generalmente il processo di eluviazione ed illuviazione dell'argilla) e, nell'orizzonte Bw, da movimenti dell'argilla stessa, dovuti alle variazioni di volume indotte dall'alternarsi stagionale di condizioni di umidità ed aridità, che determinano il formarsi di abbondanti facce di pressione (descritte in campo) nonché della distribuzione striata (*striated b-fabric*) (descritta nelle sezioni sottili). È anche possibile che questi movimenti abbiano, nel tempo, completamente distrutto o obliterato eventuali pellicole di argilla. È quindi possibile che sia avvenuto, in un passato difficilmente inquadrabile nella scala dei tempi ma sufficientemente lungo da consentire anche la dissoluzione della dolomite, un processo di migrazione dell'argilla dagli orizzonti superficiali a quello profondo (il che spiegherebbe l'aumento del contenuto in argilla passando dall'orizzonte A al Bw). Questo processo potrebbe essere stato successivamente sostituito, magari in seguito a significative variazioni nelle condizioni climatiche, da processi di contrazione/rigonfiamento dell'argilla, non così marcati da determinare condizioni *vertiche* in quanto le argille prevalenti sono a reticolo 1:1 (come suggerito dai valori di capacità di scambio cationico) ma comunque sufficienti a determinare, nel tempo, una completa distruzione delle pellicole di argilla. L'assenza di un orizzonte diagnostico *argillico sensu* Soil Taxonomy impedisce l'inserimento di questo suolo nell'ordine degli Alfisuoli. L'orizzonte diagnostico *argillico* necessita infatti del requisito della presenza di pellicole di argilla. Nel WRB, viceversa, l'orizzonte diagnostico *argico* non necessita della presenza di pellicole di argilla ma 'si accontenta' dell'incremento in argilla in profondità, pertanto il suolo in esame rientra nei Luvisuoli. L'orizzonte Bw presenta, inoltre, alcuni dei caratteri tipici dell'orizzonte diagnostico *nitico*, ma non soddisfacendoli tutti non può essere considerato tale. L'incremento del contenuto in argilla in profondità caratterizza anche il P6. Anche in questo caso mancano le pellicole di argilla, ma la quantità di facce di pressione riscontrate nell'indagine in campo nell'orizzonte Bw è inferiore (sono comuni) rispetto al P5 e non sono state individuate distribuzioni striate (la distribuzione è indifferenziata) nell'analisi delle sezioni sottili. Ciò è determinato da un contenuto in argilla molto inferiore (circa la metà) di quello dell'orizzonte Bw del P5. Il processo dominante è la rubefazione. Inoltre, è da rimarcare come negli orizzonti A e Bw la componente mineralogica dominante sia il quarzo, che invece manca nello strato R, mentre manca completamente la dolomite. È quindi possibile che questo suolo si sia formato, almeno parzialmente, da materiale parentale diverso rispetto alla roccia sottostante. Il contributo degli apporti eolici nella formazione dei suoli dell'area

mediterranea è ben conosciuto, particolarmente per quanto concerne le cosiddette ‘Terre Rosse’ (Lucke et al., 2014 e riferimenti bibliografici in esso contenuti). Secondo Yaalon (1997), negli ultimi 5 milioni di anni tutti i suoli terrestri dell’area mediterranea sono stati influenzati dall’addizione di polveri eoliche. Evidenze di questo processo sono presenti anche in Sardegna (Sevink e Kummer, 1984; Vanmechelen et al., 1993). In particolare, Vanmechelen et al. (1993) riportano il caso di suoli dell’area del Marganai, distante pochi chilometri dai suoli qui studiati. Per quanto concerne la classificazione del P6 vale quanto già detto per il P5 relativamente all’assenza dell’orizzonte diagnostico *argillico* ed alla presenza dell’orizzonte diagnostico *argico*. Il P7, trovandosi su un versante con pendenza del 70%, è molto più sottile rispetto agli altri due pedon sui calcari dolomitici e non presenta orizzonti diagnostici di profondità. I dati mineralogici evidenziano la presenza di quarzo negli orizzonti A, che è invece assente nello strato R, e quindi anche per il P7 è supponibile il contributo di apporti eolici. La classificazione di questo suolo è determinata, in entrambi i sistemi utilizzati, dalla proprietà diagnostica più importante: la presenza di un *contatto litico* entro 20/25 cm di profondità.

Il P8 ed il P9 hanno uno sviluppo pedogenetico molto modesto, determinato dalla recente età dei depositi e dalla loro posizione morfologica (palude di Sa Masa). I componenti mineralogici principali sono calcite, dolomite e quarzo. Come evidenziato nelle descrizioni di campagna, e confermato dalle sezioni sottili, non sono presenti orizzonti diagnostici di profondità. L’unico processo pedogenetico riconosciuto in profondità è quello, molto modesto, di ossido-riduzione negli orizzonti 3Cg1 e 4Cg2 del P8, evidenziato dalla presenza di screziature con *chroma 2 value 4*. Per quanto riguarda gli orizzonti di superficie, i processi pedogenetici principali sono riconducibili alla formazione di un orizzonte organico con materiale organico molto decomposto (Oa) ed all’arricchimento in sostanza organica dell’orizzonte minerale A. Per quanto concerne la classificazione, il P8 non soddisfa i requisiti per l’ingresso nei Fluvents della Soil Taxonomy, in quanto contiene meno dello 0,2% di carbonio organico alla profondità di 125 cm e poiché non presenta una diminuzione irregolare del carbonio organico passando da 25 a 125 cm di profondità. Viceversa, soddisfa i requisiti del WRB per il *materiale fluvico*, per cui è sufficiente la semplice presenza di stratificazione, e rientra nei Fluvisoli. La presenza di screziature dovute a processi di ossido-riduzione permette l’inserimento nel sottogruppo degli Aquic Xerorthents della Soil Taxonomy e nei Gleyic Fluvisols del WRB. Il P9 non presenta evidenze di processi di ossido-riduzione e soddisfa pienamente i requisiti per l’ingresso nei Fluvents della Soil Taxonomy sia per il contenuto di carbonio organico alla profondità di 125 cm sia perché presenta una diminuzione irregolare del carbonio organico passando da 25 a 125 cm di profondità.

3.5 Altre analisi mineralogiche e chimiche

La caratterizzazione dei suoli, oltre che con le tecniche routinarie di cui si sono esposti i risultati, ha compreso, in funzione degli scopi complessivi del lavoro, un approfondimento comprendente: analisi mineralogiche mediante diffrazione X; analisi chimica degli elementi maggiori mediante fluorescenza X, e analisi chimica dei principali metalli in tracce di interesse ambientale mediante ICP-OES previa mineralizzazione in microonde, come descritto nel par. 1.5.1.

I risultati vengono riportati nelle Tabelle seguenti (Tab. 3.5.a, 3.5.b, 3.5.c).

Nella Tabella 3.5.a (fasi mineralogiche identificate mediante diffrazione X su polveri), si riporta una stima semiquantitativa dell'abbondanza relativa delle fasi, sulla base del confronto tra le altezze dei picchi corrispondenti ai riflessi più intensi di ciascuna fase; una tale stima è intrinsecamente soggetta a notevole incertezza, e ha valore solo indicativo.

La mineralogia risultante dalla tecnica XRD è sostanzialmente coerente con quanto osservato in sezione sottile. Risultano ubiquitari il quarzo, e i carbonati delle rocce substrato (calcite, dolomite), con la parziale eccezione dei campioni P5 e P6, in accordo con le sezioni sottili: in questi due campioni prevalgono quarzo e fillosilicati (di probabile apporto eolico, vedi 3.4). A Campo Pisano, ove, si ricorda, non si hanno veri suoli, ma accumuli di 'code' di flottazione, è caratteristica la presenza di pirite e gesso (quest'ultimo potrebbe essere il risultato dell'ossidazione della pirite combinata con la presenza di calcite). Tra i minerali dei 'metalli pesanti' è da rimarcare: la diffusa presenza di barite; la presenza frequente di ossidati di Zn e Pb (emimorfite, cerussite, idrozincite, anglesite); la possibile presenza di tracce di blenda (sfalerite). Molti diffrattogrammi presentano una tipica 'gobba' nel fondo, riferibile alla presenza di ossidrossidi di Fe poco cristallini (ferri-idrite o fasi simili).

Tabella 3.5.a: Fasi identificate mediante diffrazione X su polveri

Pedon	Horizon	Quartz	Calcite	Dolomite	Gypsum	Pyrite	Muscovite	Barite	Hemimorphite	Cerussite	Ankerite	Anglesite	Kaolinite	Sphalerite	Biotite	Albite	Montmorillonite	Microcline	Hydrozincite
P1	^h ACm	+++		+++	++	++	+												
	^h AC1	++		+++	+++	+													
	^h AC2	++			++	+++				+++									+
	2 ^h C	+++			+++														
P2	^h ACm	++		+++	++	+++				++									
	^h AC	++		+++	+++	++													
	2 ^h Cy	+++			+++														
	^h Ap1	+++	+++	+++		++										+			
P3	^h Ap2	+++		+++	++	+												+	
	^h 2C	+++		+++	+++	+	+++												
	^h Ap1	+++		+++		++	+									+			
	^h Ap2	+++		+++	++	+													
P4	^h 2C	+		+++	++	+								+					
	A	+++					++												
	AB	+++											+		+++	+	++		
	Bw	+++						+					++		++				
P5	R	+++		+++			++			+									
	A	+++					++									+		+	
	Bw	+++					+						+					++	
	R			+++															
P6	A1	++		+++			+												
	A2	++		+++															
	R			+++															
	R			+++															
P7	A1	++		+++			+												
	A2	++		+++															
	R			+++															
	R			+++															
P8	Oa	+++	+++	+++	+++					+++		++							
	A	++	+++	+++															
	2C	++	+++	+++															
	3Cg1	+++	+++	+++	+									+					
P9	4Cg2	++	+++	+++															
	Oa	+++	+++	+++					++										
	A	+++	+++	+++					++										
	2C1	++	+++	+++															
P9	3C2	++	+++	+++															
	4C3	++	+++	+++															
	5C4	++	+++	+++															
	6C5	+	+++	+++															

+++	abbondante
++	presente
+	tracce

La composizione chimica degli elementi maggiori determinata mediante XRF (Tab.. 3.5.b) è sostanzialmente coerente con la mineralogia. Gli alti valori di LOI e CaO sono tipici di rocce carbonatiche. Nei campioni dei profili P5 – P6 in cui prevalgono quarzo e fillosilicati, si osservano invero alti valori di silice e allumina. Gli alti valori di ferro (convenzionalmente espresso come Fe₂O₃) non trovano sempre corrispondenza mineralogica (XRD), a parte Campo Pisano (pirite,

ankerite); si tratta probabilmente in buona parte di ossidrossidi poco cristallini (vedi commento alla Tabella 3.5a).

Tabella 3.5.b: Composizione (elementi maggiori) dei campioni di suoli

Pedon	Horizon	LOI	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	totale
P1	^ACm	28.84	0.41	14.11	3.87	14.49	0.04	0.60	23.55	0.13	0.24	13.73	100.01
	^AC1	26.69	0.34	13.68	4.19	14.77	0.04	0.61	25.43	0.12	0.25	10.89	97.01
	^AC2	24.25	0.62	15.45	2.89	12.06	0.04	0.54	26.48	0.13	0.23	17.31	100
	2^C	13.70	0.25	0.5	2.59	9.28	0.03	0.49	24.14	0.12	0.02	48.87	99.99
P2	^ACm	28.62	0.46	14.15	3.95	13.21	0.04	0.53	24.21	0.12	0.22	14.49	100
	^AC	27.38	0.28	4.72	5.20	13.59	1.38	0.57	31.01	0.14	0.27	15.46	100
	2^Cy	14.87	0.37	0.79	2.57	9.75	0.04	0.46	23.10	0.13	0.10	47.82	100
P3	^Ap1	25.32	0.41	5.49	5.77	22.14	0.90	0.94	20.88	0.16	0.20	17.79	100
	^Ap2	24.71	0.53	9.56	4.32	19.05	0.25	0.83	23.47	0.16	0.17	16.96	100.01
	^2C	12.75	0.11	0.18	2.26	7.72	0.05	0.40	25.93	0.09	0.02	50.48	99.99
P4	^Ap1	24.02	0.52	10.65	5.61	20.54	0.20	0.93	19.88	0.17	0.18	17.30	100
	^Ap2	26.02	0.52	12.31	4.15	17.81	0.20	0.80	22.87	0.15	0.18	14.99	100
	^2C	25.31	0.34	15.11	3.34	12.82	0.04	0.48	25.15	0.10	0.20	17.09	99.98
P5	A	12.56	0.23	1.21	21.08	52.96	0.15	1.95	0.63	0.45	0.50	8.28	100
	AB	10.65	0.25	1.44	21.76	51.94	0.13	2.32	0.48	0.54	0.52	9.98	100.01
	Bw	10.50	0.22	1.33	27.11	45.12	0.08	2.61	0.34	0.45	0.40	11.84	100
P6	A	11.43	0.60	1.97	16.96	54.30	0.15	2.86	0.96	0.82	0.97	8.96	99.98
	Bw	8.51	0.49	1.81	21.39	53.17	0.12	2.81	0.60	0.77	0.88	9.44	99.99
P7	A1	32.58	0.60	7.05	11.66	25.83	0.16	0.99	13.82	0.35	0.60	6.35	99.99
	A2	31.49	0.60	7.22	12.03	26.16	0.15	0.99	14.07	0.36	0.63	6.30	100.00
P8	Oa												
	A	48.82	3.39	4.51	4.32	14.53	0.10	0.42	15.71	0.14	0.38	7.69	100
	2C	30.32	0.43	6.07	2.00	20.83	0.02	0.22	36.76	0.12	0.23	2.99	99.99
	3Cg1	29.88	0.49	6.76	3.02	20.93	0.03	0.31	34.28	0.14	0.26	3.88	99.98
	4Cg2	33.95	0.42	6.95	1.67	15.00	0.02	0.19	39.29	0.10	0.22	2.19	100
P9	Oa	45.13	3.74	2.86	5.90	26.80	0.24	0.83	9.18	0.26	0.48	4.59	100.01
	A												
	2C1	28.89	0.67	5.48	3.37	23.76	0.04	0.40	33.26	0.17	0.19	3.78	100.01
	3C2	31.68	0.49	6.76	2.54	18.57	0.03	0.26	36.52	0.17	0.22	2.77	100.01
	4C3	33.48	0.42	6.73	1.19	14.62	0.02	0.19	40.77	0.09	0.22	2.27	100
	5C4	35.37	0.47	8.15	1.33	10.72	0.02	0.19	39.46	0.09	0.24	3.97	100.01
	6C5	31.77	0.65	8.57	1.37	10.79	0.02	0.22	36.68	0.09	0.21	9.64	100.01

I valori del contenuto totale di ‘metalli pesanti’ sono riportati nella Tabella 3.5.c. seguente.

Tab. 3.5.c: Tabella metalli.

Pedon	Horizon	As (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Hg (mg/kg)
P1 C.Pisano plot 1	^ACm	58	70	<d.l.(10)	52	<d.l.(16)	2180	12932	10
	^AC1	38	72	<d.l.(10)	44	<d.l.(16)	2180	12402	10
	^AC2	68	78	<d.l.(10)	92	<d.l.(16)	2126	14646	14
	2^C	118	15	<d.l.(10)	56	<d.l.(16)	2698	5119	27
P2 C.Pisano plot 2	^ACm	55	70	<d.l.(10)	69	<d.l.(16)	1986	12422	10
	^AC	49	69	<d.l.(10)	65	<d.l.(16)	2087	11673	8
	2^Cy	96	24	<d.l.(10)	103	<d.l.(16)	2891	7109	22
P3 C.Pisano plot 9	^Ap1	52	54	<d.l.(10)	54	<d.l.(16)	1760	9360	8
	^Ap2	47	54	<d.l.(10)	51	<d.l.(16)	1566	8327	10
	^2C	95	16	<d.l.(10)	57	<d.l.(16)	2776	3666	21
P4 C.Pisano plot 10	^Ap1	55	51	<d.l.(10)	58	<d.l.(16)	1537	9574	9
	^Ap2	46	48	<d.l.(10)	53	<d.l.(16)	1560	9340	9
	^2C	62	63	<d.l.(10)	58	<d.l.(16)	1895	13086	13
P5 Serra Merareddu	A	63	6	55	56	39	13642	1779	14
	AB	70	<d.l.(4)	64	54	39	17697	1655	27
	Bw	69	<d.l.(4)	72	56	53	7134	1822	12
	R	<d.l.(19)	10	10	10	<d.l.(16)	1754	426	n.d.
P6 Pozzo S.Barbara	A	26	30	59	37	41	1360	4680	2
	Bw	28	30	63	31	44	1453	5244	3
	R	<d.l.(19)	<d.l.(4)	<d.l.(10)	<d.l.(8)	<d.l.(16)	<d.l.	1097	n.d.
P7 Su Putzu Becciu	A1	35	88	31	172	20	4054	9225	6
	A2	38	78	35	171	24	4050	8659	5
	R	<d.l.(19)	9	<d.l.(10)	8	<d.l.(16)	94	585	n.d.
P8 Sa Masa	Oa	27	366	12	85	30	11178	117864	8
	A	92	249	19	226	26	54914	100333	25
	2C	24	77	<d.l.(10)	35	<d.l.(16)	4054	17174	22
	3Cg1	23	101	<d.l.(10)	64	<d.l.(16)	3372	17119	24
	4Cg2	<d.l.(19)	77	<d.l.(10)	36	<d.l.(16)	3106	13912	20
P9 Sa Masa	Oa	63	137	16	177	<d.l.(16)	8726	82256	8
	A	101	265	11	330	<d.l.(16)	37616	220946	16
	2C1	30	153	17	72	<d.l.(16)	4300	22400	24
	3C2	24	89	14	49	<d.l.(16)	3401	18805	21
	4C3	<d.l.(19)	70	<d.l.(10)	45	<d.l.(16)	3398	13792	21
	5C4	22	92	<d.l.(10)	45	<d.l.(16)	2335	17122	18
	6C5	70	146	<d.l.(10)	83	<d.l.(16)	5927	35173	37
Limiti nei suoli ad uso industriale DL 152/2006 B		50	15	800	600	500	1000	1500	5
valori mediani per i sedimenti attuali dell'Iglesiente (Boni et al., 1999)		18	16	63	37	30	954	1208	non riportato

Gli elementi a concentrazioni maggiori sono: Zn, con valore minimo di 1655 mg/Kg misurato nel sito P5 e con valore massimo di 220946 mg/Kg nel sito P9 (nei campioni di suolo), e con 426 mg/Kg nel sito P5, 585 mg/Kg nel sito P7 e 1097 mg/Kg nel sito P6 (nei campioni di roccia); e Pb, con valore minimo di 1360 mg/Kg nel sito P6 e con valore massimo di 54914 mg/Kg nel sito P9 (nei campioni di suolo), e con valore <d.l. nel sito P6, 94 mg/Kg nel sito P7 e 1754 nel sito P5 (nei campioni di roccia). Gli altri metalli hanno valori nettamente inferiori (fino a quattro ordini di grandezza) che, per lo specifico scopo di questo lavoro, riferito al sistema suolo-piante-soluzioni del suolo, possono essere ritenuti non rilevanti, in quanto presumibilmente in concentrazioni molto basse o non apprezzabili negli altri due comparti del sistema investigati (per maggiori dettagli si vedano il capitolo 6 relativo alle soluzioni del suolo e i capitoli 4 e 5 relativo alle piante). Tuttavia si tratta sempre di valori fortemente 'anomali', in particolare molto spesso superiori per As, Cd, Pb, Zn e Hg ai limiti fissati dal DL 152/2006 per i contenuti di questi elementi nei suoli. La maggior parte dei valori sono altresì superiori alle mediane riportate da Boni et al. (1999) per i sedimenti fluviali attuali dell'area. Questi valori si riscontrano anche nei suoli sviluppati su substrati naturali, presumibilmente poco interessati da impatti antropici, riflettendo quindi un'anomalia geochimica naturale; tuttavia nei siti impattati dall'attività mineraria (Campo Pisano e Sa Masa) tutti i valori risultano più alti, dimostrando l'influenza dell'azione antropica. E' inoltre interessante notare come le rocce substrato nei siti P5, P6 e P7 presentino tenori di metalli più bassi che nei suoli sovrastanti, suggerendo che i processi pedogenetici abbiano determinato un arricchimento passivo in metalli pesanti, e/o che anche in questi suoli si sia sovrapposto un impatto antropico all'anomalia naturale.

Bibliografia

Allen P.A., 1997. Earth Surface Processes. Blackwell Science Ltd.

Boni M., Costabile S., De Vivo B., Gasparrini M., 1999. Potential environmental hazard in the mining district of southern Iglesiente (SW Sardinia, Italy). Journal of Geochemical Exploration, 67: 417-430.

Bullock P, Fedoroff N, Jongerius A, Stoops G, Tursina T, 1985. Handbook for Soil Thin Section Description. Waine Research, Wolverhampton, U.K.

ICOMANTH, 2012. Circular Letter, Vol. 7. Proposed Revisions to the future 12th Edition of Keys to Soil Taxonomy. International Committee for Anthropogenic Soils. <http://clic.cses.vt.edu/incomanth/circlet7-final-UD2-22-12.pdf>

IUSS Working Group WRB, 2007. World Reference Base for Soil Resources 2006, First Update 2007. World Soil Resources Reports No.103. FAO: Rome, Italy.

Lucke B., Kemnitz H., Bäumler R., Schmidt M., 2014. Red Mediterranean Soils in Jordan: New insights in their origin, genesis, and role as environmental archives. *Catena*, 112: 4-24.

Schoeneberger PJ, Wysocki DA, Benham EC, Broderson WD (Eds.), 2002. Field Book for Describing and Sampling Soils, Version 2.0. Natural Resources Conservation Service, National Soil Survey Center: Lincoln, NE.

Sevink J., Kummer E.A., 1984. Eolian dust deposition on the Giara di Gesturi Basalt Plateau, Sardinia. *Earth Surface Processes and Landforms*, 9: 357-364.

Soil Survey Staff, 2010. Keys to soil taxonomy, 11th Edit. USDA-Natural Resources Conservation Service: Washington, DC.

Vanmechelen L., Van Ranst E., Baert G., Aru A., 1993. Eolian influence in Terra Rossa soils overlying dolomite in SW-Sardinia, Italy. *Quaderni di Scienza del Suolo*, 5: 59-73.

Yaalon D.H., 1997. Soils in the Mediterranean region: what makes them different? *Catena*, 28: 157-169.

PART II

In questa seconda parte della Tesi, si espongono e si discutono i risultati ritenuti di particolare significato. Essi sono organizzati come capitoli sostanzialmente indipendenti, con la struttura di possibili pubblicazioni su rivista. Per tale ragione, essi sono presentati in lingua inglese.

CHAPTER 4

New data in a field experiment with *Pistacia lentiscus* L. for the phytoremediation of abandoned mining areas (Campo Pisano, Iglesias, SW Sardinia)

4.1 Introduction

In abandoned mining areas, excavation and treatment waste piles are of environmental concern because they represent a potential cause of morphological instability, and a potential source of contaminant dispersion (González et al., 2006). Removal and confinement is a costly option that may be not viable because of several practical reasons (Lomelin, 2002). A ‘soft’ alternative is represented by phytoremediation (McGrath et al., 2002; Barbafieri et al., 2011), that includes two different options: phytoextraction, and phytostabilization (Chaney et al., 1997). The first approach actually removes contaminants from the soil, but it is of limited application (Yoon et al., 2006). Phytostabilization does not remove contaminants, but reduces their mobility, by mechanical stabilization and/or physicochemical immobilization (Tordoff et al., 2000; Mendez and Maier, 2008; Tel-Or and Forni, 2011). Therefore, an effective approach to deal with abandoned mine waste piles is revegetation. In addition to soil stabilization, revegetation contributes to renaturalization, through restoration of the pristine ecosystem and landscape (Wong, 2003). Revegetation is best achieved by the use of autochthonous species (Brunetti et al., 2009; Whiting et al., 2004; Bacchetta et al., 2012). For best results, it is useful to know how these species behave in response to the presence of contaminants in soils.

Sardinia is one of the Italian regions with historical mining activity extending over two thousand years. In particular, the Sulcis-Iglesiente mining district (southwestern Sardinia) was for centuries a major producer of Pb, Zn, and other metals (Bechstädt and Boni, 1994), until final closure in the 1990s. Reclamation was only partial, and hundreds of mine dumps and waste piles still exist, from which a variety of heavy metals are dispersed into the environment (Boni et al., 1999; Cidu et al., 2009, 2012). Between 2008 and 2010, a research group of Università di Cagliari set up a revegetation test of mine tailings at Campo Pisano, one of the main mining centers of the area (Bacchetta et al., 2012). One of the chosen species was *Pistacia lentiscus* L., a shrub typical of

‘maquis widely occurring in Sardinia and in many other Mediterranean areas. In this study, new data are presented on soils and plants collected in 2012 from some of the experimental plots established by Bacchetta et al. (2012). The results are compared to document any intervened change(s) in this two-year interval. These data are useful for long term projection of possible evolution of revegetation actions based on *P.lentiscus* on metal-contaminated substrates.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Study area and species

The Campo Pisano site, near Iglesias (SW Sardinia), comprises many types of mine wastes, including an abandoned flotation basin with stratifications of tailings resulting from processing of the ores exploited by the various mines of the area. In agreement with the composition of primary ore, the main pollutant elements are Zn and Pb, but also As, Cd, Cu, and Hg. In this study were investigated two of the ten experimental plots, where Bacchetta et al. (2012) applied different soil amendments (zeolites, chemical fertilizer and compost), and planted two Mediterranean species (*Pistacia lentiscus* and *Scrophularia canina* subsp. *bicolor*). Specifically, we compare new chemical data on substrates and *P. lentiscus* plants acquired after the closure of that experiment (2010) of the first untreated (or control) plot, described here as P1, and the one treated with compost (P3). This last plot was selected because here the revegetation experiment was most successful.

4.2.2 Sampling and chemical analyses

In the experiment of revegetation carried out by Bacchetta et al. (2012), 80 plants were planted in 2008 in each 6 m x 5 m plot. In spring 2012, when plants for this study were first sampled, only four dead plants (with growth and size lower than those of the other plot) were counted in the untreated plot (P1), whereas in the plot treated with compost (P3) 55 individuals survived. A vertical profile was opened in each of the two studied plots, showing a distinct visual zoning. According to the standard soil nomenclature, we describe each visually distinct zone as a horizon, although these substrates are not natural soils; hereafter, the terms ‘soil’ and ‘horizon’ are used for ease of description. As previously said, in P1 plot there were no living plants left. In P3, plants were sampled twice in the same year (2012): in May after the rainfall season, and in September after the dry season. For each sampling, five whole individuals (roots and epigeal parts) of *P. lentiscus* were collected. The ‘soil’ samples were characterized by standard official Italian analytical methods for soils (GURI, 1999). The C.E.C. (Cation Exchange Capacity) was measured through the BaCl₂ + TEA (triethanolamine) method. The total contents of heavy metals were obtained through analysis

with ICP-OES (Perkin Elmer Optima 2000 DV) of solutions made with the digestion of dried, ground soil samples in an acid mixture (HNO₃, HF and HClO₄; respectively 2.5:1:0.5 v/v) with microwave oven Milestone Ethos 1, finished in a hot plate with the addition of HClO₄ (1 ml) and HNO₃ (2 ml), using the procedure EPA Method 3051a (Link et al., 1998).

The plants were washed accurately with deionized water, finally with MilliQ water, and divided into roots, stems and leaves. These samples, oven dried at 60 °C and ground, were dissolved in acid mixture (HNO₃ and H₂O₂; 2.5:1 v/v) with the same EPA procedure (Link et al., 1998) and microwave oven used for the soil samples, also in this case using the ICP-OES to measure the concentrations of heavy metals. In addition to Zn and Pb, previously analyzed also by Bacchetta et al. (2012), we determined also mercury (Hg), both in soil and plant samples, with an Automatic solid/liquid Mercury Analyser (AMA 254), directly on dried ground samples, without acid dissolution. For Hg analysis in plant, for each sampling composite samples of roots, stems and leaves were prepared. The bioavailability of metals was evaluated through extraction in DTPA solution (Barbafieri et al., 1996; GURI, 1999), in agreement with the slightly alkaline pH of soil samples (for acid soils the recommended procedure is extraction in EDTA solution).

4.3 Results and discussion

4.3.1 Soil data

Some important chemical features of ‘soils’ are summarised in Table 4.a. The new data collected during this work are similar, e.g. pH and C.E.C values, to those reported by Bacchetta et al. (2012; see their Table III). To compare heavy metal data, we considered the average values of our horizon data for each site, because Bacchetta et al. (2012) analysed for each plot a composite sample collected at several random points in the first 30 cm.

Table 4.a. Chemical properties and total content of heavy metals in the soil profiles.

Pedon	Horizon	Depth (cm)	pH	C.E.C. cmol/Kg	Zn mg/kg	average Zn soil	st. dev. Zn	Pb mg/kg	average Pb soil	st.dev. Pb	Hg mg/kg	average Hg soil	st.dev. Hg
P1 (plot 1)	[^] ACm	0-0.3/0.5	7.6	9.4	12932			2180			10		
	[^] AC1	0.3/0.5-8/14	7.5	9.2	12402	12667	1173	2180	2180	31	10	10	2
	[^] AC2	8/14-16.5/20.5	7.3	16.9	14646			2126			14		
P3 (plot 9)	[^] Ap1	0-1.5/1.8	7.2	30.1	9360			1760			8		
	[^] Ap2	1.5/1.8-15/17	7.1	53.8	8327	8843	730	1566	1663	137	10	9	1.4

As we can see in Table 4.b, the average total content of Pb and Zn in soils is of the same order of magnitude that of Bacchetta et al.'s (2012) study. We notice that Pb decreases both at P1 and P3, whereas Zn increases slightly at P1, and decreases at P3; however, considering the limited dataset, it is not possible to say whether these variations reflect systematic trends, or random heterogeneities of the sampled material. Comparing the bioavailability, we must emphasize that the analytical methods employed in the two studies are different. In fact, the data reported by Bacchetta et al. (2012) result from a more drastic three-step sequential extraction (G. Cappai, personal communication) than the single extraction in DTPA solution applied in this study. Therefore the values of 2012 are systematically lower than those of 2008 (3.2-3.5 times lower, and 25 times lower for Pb in P1).

Table 4.b. Total and bioavailable content of heavy metals in soil samples.

Data soil samples (average)								
<i>Pistacia lentiscus</i>	Pb total content (mg/Kg)		Pb bioavailable (mg/Kg)		Zn total content (mg/Kg)		Zn bioavailable (mg/Kg)	
	2008	2012	2008	2012	2008	2012	2008	2012
P1 (plot 1)	3176	2180	533	21	11949	12667	1639	513
P3 (plot 9)	2632	1663	210	59	10744	8843	1738	506

4.3.2. Plant data

Figures 4.a, 4.b and 4.c graphically display the metal contents measured in this study for Zn and Pb in individual plants of each sampling; the numerical values are reported below each graph. For the second sampling, Pb values in all plants were below the instrumental detection limit (2.5 mg/Kg).

Fig. 4.a

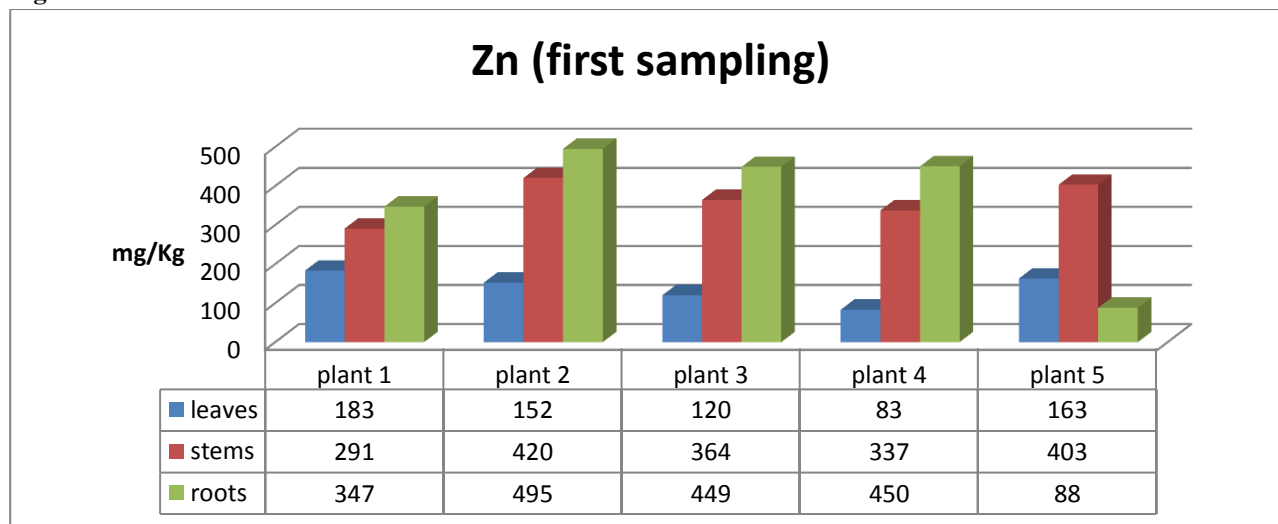
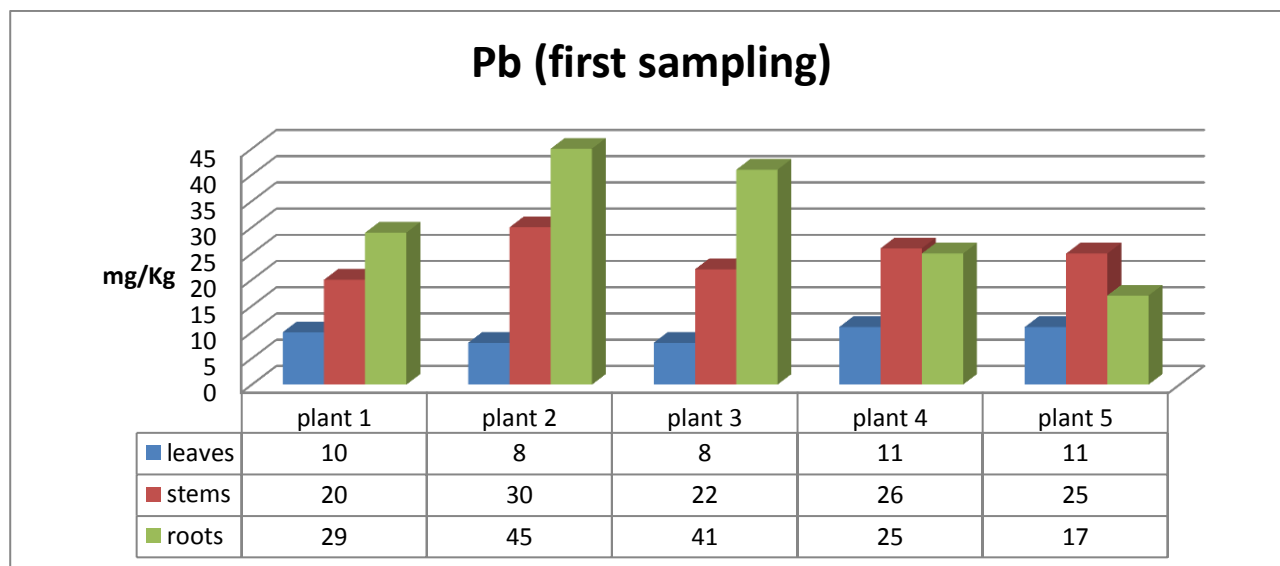
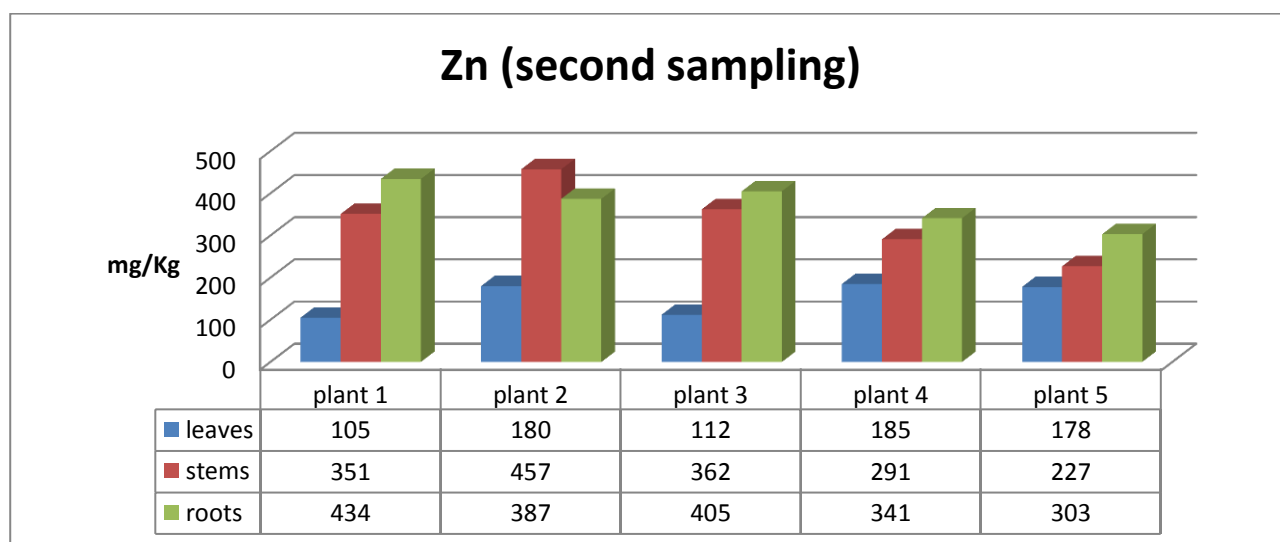
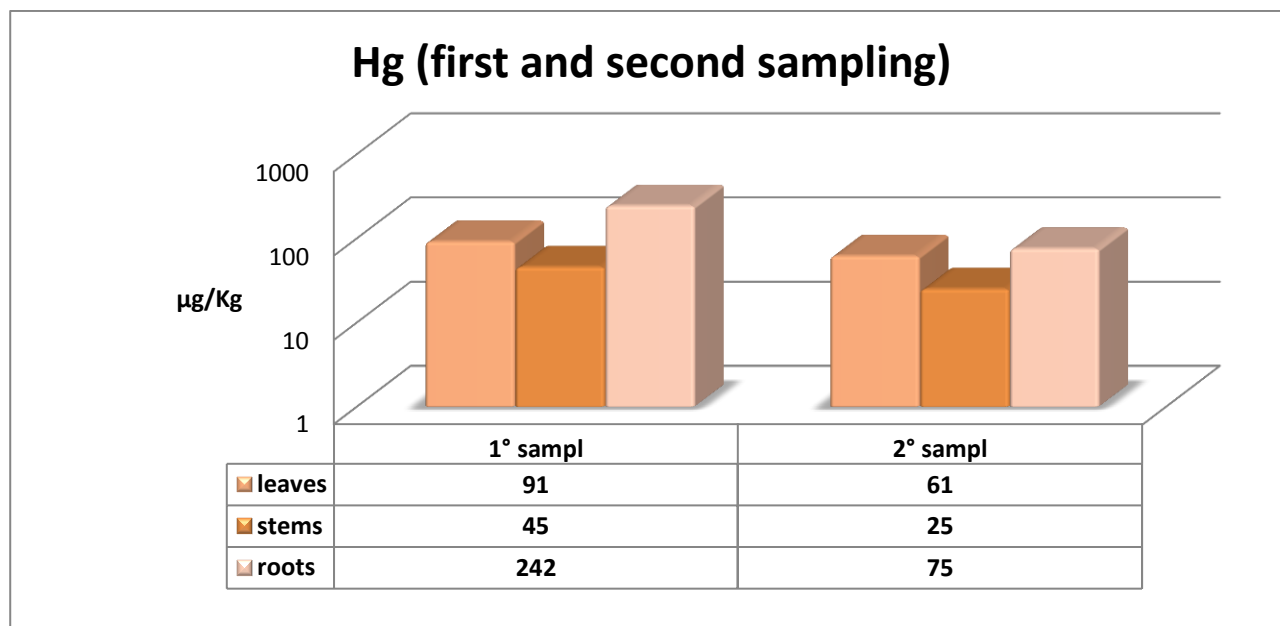


Fig.4.b**Fig.4.c**

In general, all plants show for both metals the commonly observed order for metal contents: roots>stems>leaves. A significant exception is an individual (plant 5) in the first sampling, that shows for both metals an inverse order stems>roots, because of the anomalously low contents in the roots. These root values were not considered in the following discussion of translocation factor (TF). Figure 4.d shows the data for Hg in the composite samples of roots, stems and leaves for the two samplings. Apparently, there is a systematic decrease in all organs from the first to the second sampling. Noticeably, leaves are systematically enriched with respect to stems. Part of this enrichment can actually reflect foliar uptake of mercury volatilized from the soil (Suszcynsky and Shann, 1995; Millhollen et al., 2006).

Fig. 4.d



For Zn and Pb concentrations in roots and leaves, a comparison is possible with previous data of Bacchetta et al. 2012. Those authors sampled roots of a single plant every three months from May 2008 to May 2010, and leaves randomly chosen from different plants monthly. Very large variations of metal contents were observed (e.g. Zn in leaves from about 50 to about 1350 mg/Kg), depending on the specific plot and on rainfall. The highest metal contents were typically observed in the control plot, whereas Zn content in general increased following rainy periods. We can compare specific data for May 2009 and September 2009 (Table 4.c., Fig. 4.e. and Fig. 4.f.). For both metals the contents are of the same order of the magnitude for 2009 and 2012, both in roots and leaves. However in 2009 there was a marked increase of both metals in both organs from May to September, whereas in 2012 we observe essentially the same values for Zn and decrease for Pb. This difference could be explained by differences in rainfall. As shown in Figs. 4.e and 4.f, in 2012 there was more rain in May, and less in September, compared to 2009.

Table 4.c. Comparison of metal contents in leaves and roots, 2009-2012.

month	Zn (mg/Kg)		Pb (mg/Kg)	
	leaves	roots	leaves	Roots
May-09	50	350	5	50
May-12	152	435	10	30
Sep-09	340	650	50	90
Sep-12	178	387	<d.l.	<d.l.

Data for 2009 were interpolated graphically from Fig. 3 and 4 in Bacchetta et al. (2012). Those authors do not report numerical values. Data for 2012 represent the median value of data reported in Fig. 4.a, 4.b and 4.c.

Fig. 4.e. Comparison of Zn contents (in leaves and roots) and the monthly rainfall (2009-2012)

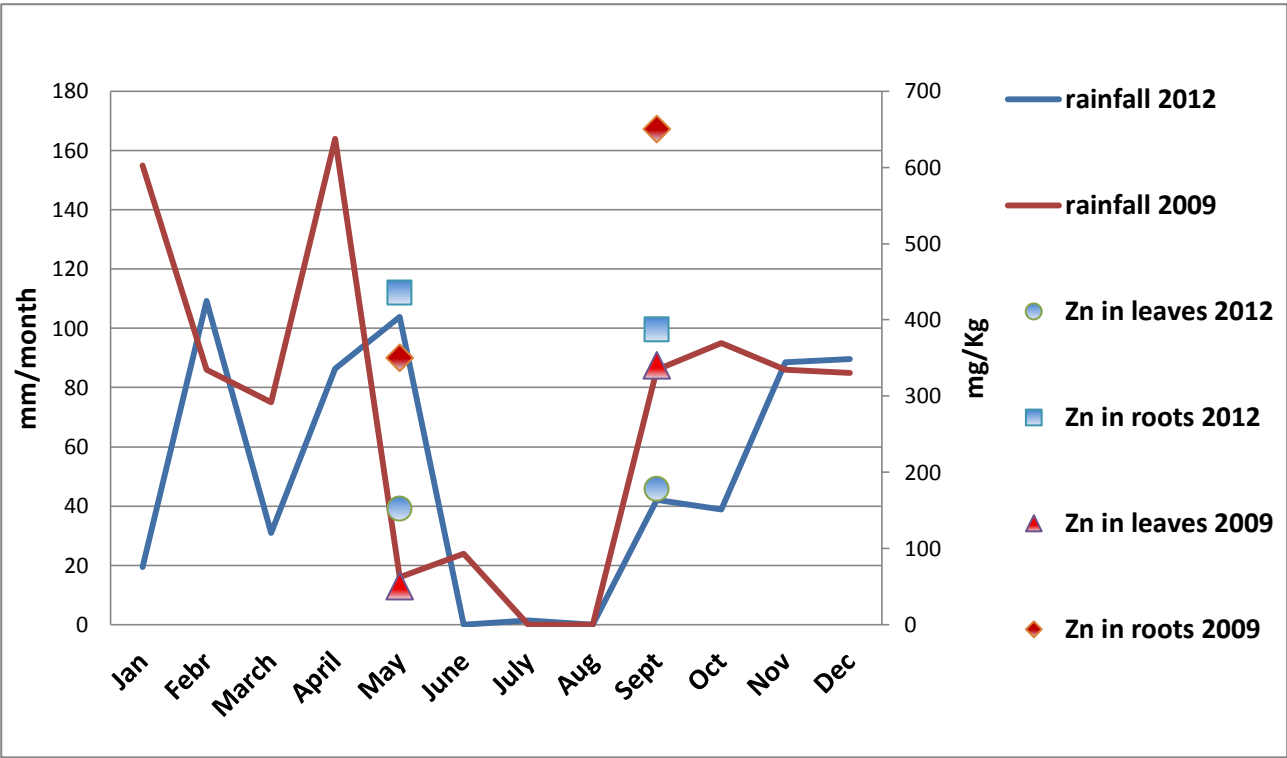
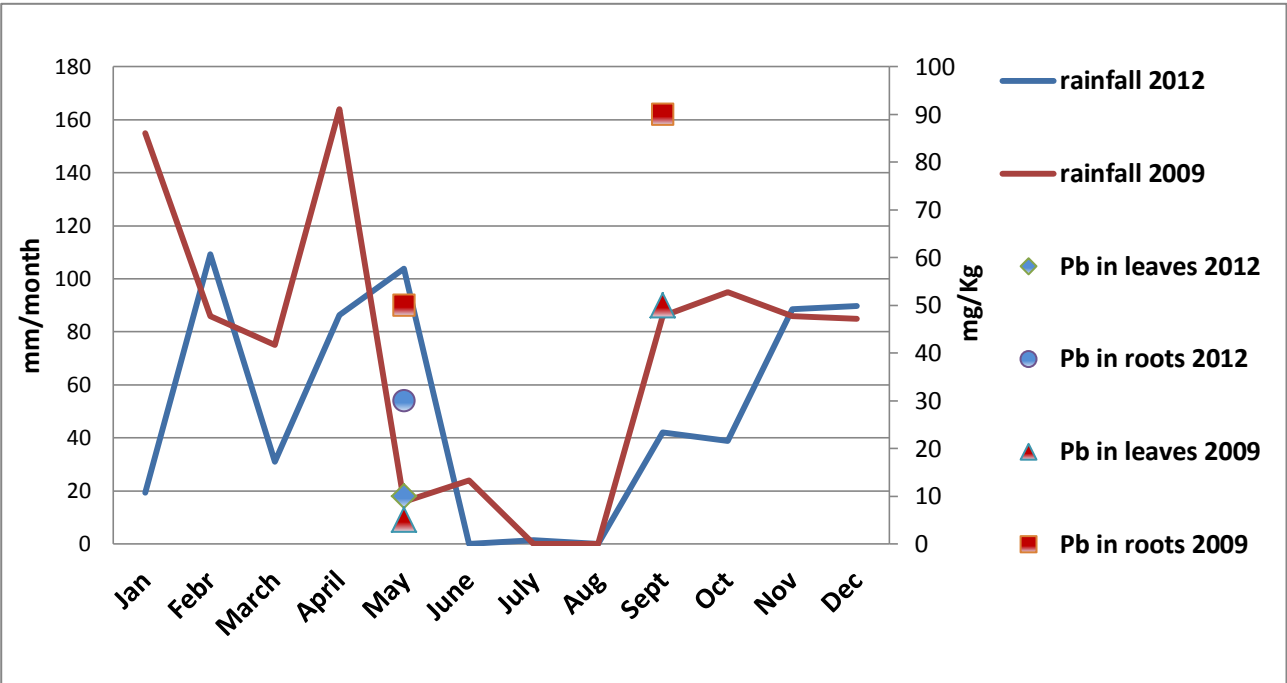


Fig. 4.f. Comparison of Pb contents (in leaves and roots) and the monthly rainfall (2009-2012)



The metal uptake ability by plants can be expressed through the use of biological coefficients (Fellet et al., 2007). Here were adopted the following definitions: BCF and TF.

The **Bio Concentration Factor** is the ratio between metal content in roots respect to that of soil (Yoon et al., 2006):

$$\text{BCF} = [\text{M r}] / [\text{M s}]$$

where:

$[\text{M r}]$ = metal concentration in the roots;

$[\text{M s}]$ = metal concentration in the soil.

The **Translocation Factor** is the ratio between metal content in leaves respect to that of roots (Brunetti et al., 2009):

$$\text{TF} = [\text{M ep}] / [\text{M r}]$$

where:

$[\text{M ep}]$ = metal concentration in the epigeal parts;

$[\text{M s}]$ = metal concentration in the roots.

Table 4.d. Translocation Factor (TF) and Bio Concentration Factor (BCF) values.

sampling	Zn		Pb		Hg	
	TF	BCF	TF	BCF	TF	BCF
1st	0.35	0.05	0.35	0.02	0.38	0.02
2nd	0.46	0.04	/	/	0.81	0.006

The low BCF values, especially for the more toxic elements Pb and Hg, indicate that the tolerance of *Pistacia lentiscus* to heavy metals is based on exclusion. The values of TF for Zn and Pb are lower than those (0.56-0.88 Pb, 0.54-0.74 Zn) reported by Bacchetta et al. (2012); at present we have no satisfying explanation for this difference.

4.4 Conclusions

The total contents of metals in soils and *Pistacia lentiscus* plants at the site of a revegetation experiment of mine tailings at Campo Pisano are of the same order of the magnitude after two years

of closure of the experiment. Some differences in plant uptake between the same year period of 2009 and 2012 may be a consequence of short term rain variations. The surviving plants are still in good shape, and their overall behavior in response to metals in soils has not changed. Therefore, at least in the time span considered, the revegetation experiment can be considered successful for the specific plot, and strengthens the applicability of *Pistacia lentiscus* for phytostabilisation.

References

Bacchetta G., Cao A., Cappai G., Carucci A., Casti M., Fercia M.L., 2012. A field experiment on the use of *Pistacia lentiscus* L. and *Scrophularia canina* L. subsp. *bicolor* (Sibth. et Sm.) Greuter for the phytoremediation of abandoned mining areas. *Plant Biosystems*, 146 (4): 1054-1063.

Barbafieri M., Lubrano L., Petruzzelli G., 1996. Characterization of pollution in sites contaminated by heavy metals: A proposal. *Annali di Chimica*, 86: 585-594.

Barbafieri M., Dadea C., Tassi E., Bretzel F., Fanfani L., 2011. Uptake of Heavy Metals by Native Species Growing in a Mining Area in Sardinia, Italy: Discovering Native Flora for Phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 13 (10): 985-997.

Bechstädt T., Boni M., (Eds.), 1994. Sedimentological, stratigraphical and ore deposits field guide of the autochthonous Cambro–Ordovician of Southwestern Sardinia. Servizio Geologico d'Italia, 434 pp.

Boni M., Costabile S., De Vivo B., Gasparrini M., 1999. Potential environmental hazard in the mining district of southern Iglesiente (SW Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 67: 417-430.

Brunetti G., Soler-Rovira P., Farrag K., Senesi N., 2009. Tolerance and accumulation of heavy metals by wild plant species grown in contaminated soils in Apulia region, Southern Italy. *Plant Soil*, 318: 285-298.

- Chaney R.L., Malik M., Li Y.M., Brown S.L., Angle J.S., Baker A.J.M., 1997. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology*, 8: 279-284
- Cidu R., Biddau R., Fanfani L., 2009. Impact of past mining activity on the quality of groundwater in SW Sardinia (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 100: 125-132.
- Cidu R., Dadea C., Desogus P., Fanfani L., Manca P.P., Orrù G., 2012. Assessment of environmental hazards at abandoned mining sites: A case study in Sardinia, Italy. *Applied Geochemistry*, 27: 1795-1806.
- Fellet G., Marchiol L., Perosab D., Zerbina G., 2007. The application of phytoremediation technology in a soil contaminated by pyrite cinders. *Ecological Engineering*, 31: 207-214.
- González R.C., González-Chávez M.C.A., 2006. Metal accumulation in wild plants surrounding mining wastes. *Environmental Pollution*, 144: 84-92.
- GURI, 1999. Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale n. 248, 21.10.1999 – Serie generale.
- Link D.D., Kingston H.M., Walter P.J., 1998. Development and Validation of the New EPA Microwave-assisted Leach Method 3051A. *Environmental Science and Technology*, 32: 3628-3632.
- Lomelin G.J., 2002. Informe anual ambiental. Peñoles, México. [On line]. Available from. <<http://www.economia-dgm.gob.mx/informe/index.html>>.
- Mendez M.O., Maier R.M., 2008. Phytostabilization of mine tailings in arid and semiarid environments – an emerging remediation technology. *Environmental Health Perspectives*, 116: 278-283.
- Millhollen A.G., Obrist D., Gustin M.S., 2006. Mercury accumulation in grass and forb species as a function of atmospheric carbon dioxide concentrations and mercury exposures in air and soil. *Chemosphere*, 65: 889-897.

Suszcynsky E.M., Shann J.R., 1995. Phytotoxicity and accumulation of mercury in tobacco subjected to different exposure routes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14: 61-67.

Tel-Or E., Forni C., 2011. Phytoremediation of hazardous toxic metals and organics by photosynthetic aquatic systems. *Plant and Biosystem*, 145: 224-235.

Tordoff G.M., Baker A.J.M., Willis A.J., 2000. Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41: 219-228.

Whiting S.N., Reeves R.D., Richards D., Johnson M.S., Cooke J.A., Malaisse F., Paton A., Smith J.A.C., Angle J.S., Chaney R.L., Ginocchio R., Jaffré T., Johns R., McIntyre T., Purvis O.W., Salt D.E., Schat H., Zhao F.J., Baker A.J.M., 2004. Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. *Restoration Ecology*, 12: 106-116

Wong M.H., 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*, 50: 775-780.

Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma L.Q., 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368: 456-464.

CHAPTER 5

Accumulation of Zn, Pb and Hg in native plants (*Pistacia lentiscus* L.) growing on heavy-metal rich soils, Iglesias, Sardinia, Italy

5.1 Introduction

Contamination of heavy metals represents one of the most pressing threats to water and soil resources as well as human health (Yoon et al., 2006). Activities such as mining and smelting of metal ores, industrial emissions and applications of insecticides and fertilizers have all contributed to elevated levels of heavy metals in the environment (Alloway, 2013). The threat that heavy metals pose to human and animal health is aggravated by their long-term persistence in the environment (Zacarias et al., 2012). Various technologies are available to remediate contaminated soils (USEPA 2000). However, many of these technologies are costly (e.g. excavation of contaminated material and chemical/physical treatment), or do not achieve a long-term solution (Cao et al., 2002; Mulligan et al., 2001). Phytoremediation can provide a cost effective, long-lasting and aesthetic solution for remediation of contaminated sites. The most radical approach of phytoremediation is phytoextraction, whereby metals are taken up and accumulated into plant shoots, which can then be harvested and removed from the site (Bouwman et al., 2005; Whiting et al., 2004). This goal can be accomplished by use of plants known as hyperaccumulators (Baker and Brooks, 1989), which can accumulate high concentrations of metals into their aboveground biomass. More than four hundreds of such plants are known, including trees, vegetable crops, grasses and weeds (Lasat, 2002; Gardea-Torresdey et al., 2005; Vamerali et al., 2010). However, for practical reasons in many cases phytoextraction is not feasible, and alternatives as phytostabilization have to be considered, where plants are used to minimize metal mobility from contaminated soils (Marchiol et al., 2013; Yoon et al., 2006). A well-established plant cover would decrease the risk of wind and water erosion, and thus reduce the exposure pathways of humans and animals to heavy metals at reclamation sites (Raicevic et al., 2005; Wong 2003). Moreover, the combined use of plants and additional agents, either biological (mycorrhizae) or chemical, may reduce the metal mobility (Bacchetta et al., 2012) and therefore the risk of infiltration to groundwater (Lee et al. 2001; Cidu et al., 2009).

It is important to use native plants for phytoremediation, because these plants are often better in terms of survival, growth and reproduction under environmental stress than exotic species, and are well adapted to local climatic and edaphic conditions (Yoon et al., 2006; Bidar et al., 2007). An increasing interest is focused on native species with the capability of naturally growing in polluted sites and under local climatic conditions, without being invasive or dangerous species to regional

plant diversity (Nedunuri et al., 2009; Jiménez et al., 2011). In this work we evaluate the ability of a Mediterranean wild perennial plant, *Pistacia lentiscus* L., to grow in a mining area characterized by high heavy metal contents in soils; specifically, we assess the contents of some heavy metals (Zn, Pb and Hg) in soil samples and their distribution in the different parts of plants, to evaluate the biological coefficients, metal tolerance and accumulation strategies of this species, in view of its possible use for a soil stabilizer cover.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Study sites

Sardinia is one of the Italian regions where mining industry had a profound influence on history, economy, culture, and landscape, leaving a substantial legacy on the environment that requires remediation and rehabilitation. The study area of this work lies within the very important Iglesiente Pb-Zn mining district, where the metalliferous bodies are hosted by Cambrian limestones and dolomites. The deposits were exploited for centuries until final closure in 1997. Soil and plant samples were collected in two natural sites (P 6 and P 7) where the ‘metalliferous ring’ (calcareous rocks hosting the mineralization) crops out (see the geological map, Chapter 1.2, and sample location map, Chapter 1.5); therefore, these sites represent the local geochemical background. Indeed, unpublished analyses by IGEA (personal communication to Dr. Andrea Vacca) show anomalously high values of Pb and Zn. Another sampling site P9 was inside the ‘Sa Masa’ swamp, the final collector of waters and sediments of the San Giorgio river, draining the mining area. In this locality, an anthropogenic metal contamination is superimposed on the natural anomaly (e.g., Boi, 2013). The bioclimate of the area is Mediterranean oceanic pluviseasonal ranging between the thermomediterranean superior belt and the mediterranean inferior (Bacchetta, 2006).

5.2.2 Plant analysis

Five young plants (more or less 3 years old) of *P.lentiscus* were collected from each site, twice in the same year (2012): in May after the rainfall season, and in September after the dry season. Five different plants were taken for each site, because this number is deemed adequate to statistically account for intraspecific variations. Each plant was divided into roots, stems and leaves, washed accurately with deionized water, and finally with MilliQ water. For a single plant at P 9 site, the cortex root and internal part were analysed separately. After washing, plant samples were oven dried at 60 °C for three weeks, and then ground to powders using a Retsch steel electric grinder.

The plants were dissolved with a microwave oven Milestone Ethos 1 using the procedure EPA Method 3051a, in an $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ acid mixture (3:1 v/v). The resulting solution was analyzed for total metal concentration by a Perkin Elmer Optima 2000 DV inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP – OES). A reagent blank and a reference material (Metals in Soil SQC 001) were also analysed. Analyses of Hg were made with a specific instrument, AMA 254 Automatic solid/liquid Mercury Analyser, without acid digestion, directly on the dried and powdered samples. The analytical quality was checked with the reference material NIST 1573a (tomato leaves).

5.2.3 Soil analysis

Soil samples were taken from different pedological horizons, air-dried at room temperature for four/five weeks, sieved by 2-mm stainless steel sieve, and then ground to powders using an agate electric grinder. Physical and chemical analyses were carried out following internationally recommended procedures and the Italian official methods (GURI, 1999). The soil samples were digested in an $\text{HNO}_3/\text{HF}/\text{HClO}_4$ (2.5 : 1 : 0.5 v/v) mixture in the microwave oven Milestone Ethos 1, using the procedure EPA Method 3051a, and finished in a hot plate with the addition of HClO_4 (1 ml) and HNO_3 (2 ml). The solutions obtained were analyzed for total metal concentrations by ICP – OES (Perkin Elmer Optima 2000 DV). A reagent blank and a reference material (NIST Montana Soil 2710) were also analysed. Analysis of Hg was made with the AMA 254 Automatic solid/liquid Mercury Analyser, without acid digestion, directly on the dried and powdered samples; in this case the reference material was PACS-1 (National Research Council Canada).

5.3 Results and discussion

5.3.1 Soil properties and metal concentrations

Table 5.a reports some soil characteristics that usually influence metal mobility (e.g., Calace et al., 2002; Brunetti et al., 2009). The texture of all soil samples was classified, using the USDA triangle, as follows: from loam to clay loam in P6, sandy loam in P7, and from silt loam to sandy in P7. The OC (organic carbon) content ranged from 5 g/Kg at P9 site to 38 g/Kg at P7, with a high value (202 g/Kg) for the organic horizon (O) at the P9 site. The pH ranged from neutral to moderately alkaline (7.1 to 8.1) for all soils, which is normal for soils developed onto a carbonate substrate, and usually

corresponds to conditions of limited mobility of metals. The total carbonate ranged from 108 to 773 g/kg, except at P6 where it was in trace.

Table 5.a. Selected physical and chemical characteristics of the studied soils

Pedon	Horizon	Depth (cm)	Fine earth fraction (g/ kg)					pH (H2O)	CO3 total g/Kg	OC g/Kg
			C.sand	F. sand	C. silt	F. silt	Clay			
P6	A	0-10	286	155	216	222	121	7.1	trace	37
	Bw	10-37/50	175	140	188	224	273	7.5	trace	18
P7	A1	0-4	151	349	270	190	40	7.9	448	38
	A2	4-20/25	228	329	254	146	43	7.9	472	24
P9	A	0-8	340	132	438	60	30	7.5	199	25
	2C1	8-12	36	148	338	424	54	7.8	629	9
	3C2	12-25	84	652	200	46	18	7.8	701	6
	4C3	25-40	42	488	337	122	11	7.8	733	5
	5C4	40-59	6	335	372	264	23	8.0	773	6

Table 5.b shows the contents of heavy metals (zinc, lead and mercury) measured in each soil horizon. For the comparison of these soil data with heavy metal concentrations in plant samples, the weighted average was used for each site, because the sampled roots extend across all soil horizons.

Table 5.b. Total HM contents in soils for each horizon and weighted average for each site.

Profile	Horizon	Depth (cm)	Zn mg/kg	Weighted average Zn	Pb mg/kg	Weighted average Pb	Hg mg/kg	Weighted average Hg
P6	A	0-10	4680	5131	1360	1434	2	3
	Bw	10-37/50	5244		1453		3	
P7	A1	0-4	9225	8750	4054	4051	6	5
	A2	4-20/25	8659		4050		5	
P9	A	0-8	220946	446941	37616	7757	16	20
	2C1	8-12	22400		4300		24	
	3C2	12-25	18805		3401		21	
	4C3	25-40	13792		3398		21	
	5C4	40-59	17122		2335		18	
Limits*			1500		1000		5	

*as imposed by Italian laws (D.L. 152/2006) for soils of commercial and industrial use

Accordingly, heavy metal values found in plants are the result of uptake from the total soil depth. For the P 9 site, the rooting depth corresponds to the first five mineral horizons. In general, the total contents in soil samples are much higher than limits imposed by Italian laws (D.lgs. 152/2006; for sites for commercial and industrial use Zn=1500 mg/Kg, Pb=1000 mg/Kg, and Hg=5 mg/Kg). Actually, these limits of heavy metal contents are exceeded also at the two natural sites, P 6 and P 7. This suggests an anomalous geochemical background, in agreement with the presence of mineralized bodies in this area. On the other hand, at P 9 site it is clear that the even higher levels of all metals, especially Zn and Hg, represent the superposition of anthropogenic impact onto this natural anomaly. In all sites, the most abundant metal is zinc; metal ratios are roughly of the same magnitude order as observed in primary mineralization (Boni et al., 1999).

5.3.2 Metal concentrations in plants

The heavy metal concentrations in plant roots, stems and leaves are shown in Figs. 5a, 5.b, 5.c, 5.d and 5.e, compared with those of soils. As we can see in the following graphs, the concentrations of all metals in most cases follow the usual decreasing order roots > stems > leaves. The only significant exception is for mercury, in fact we observe higher contents in the leaves than stems. For the sample where cortex root was analysed separately from the inner part, the cortex (Zn 1096 mg/kg, Pb 765 mg/Kg), as expected, has much higher metal contents than the innermost part (Zn 114 mg/Kg, Pb 25 mg/Kg). The bulk analysis of the roots of the same plant gave values close to the average (Zn 733 mg/Kg, Pb 354 mg/Kg).

The heavy metal contents of plants reflect roughly the total content in soils, as shown in the graphs. Similar situations are reported for other plants and soil types (Antonovics, 1971; Argese et al., 2005). Considering the two different plant samplings, data are similar for Zn and Hg; on the contrary, lead is lower than instrumental detection limit (2.5 mg/Kg) in the second sampling. Probably the summer aridity and the low or nothing presence of water in the soils, have limited the metal transfer to the vegetal tissues and then the bioavailability of the same metals.

Fig. 5.a. Median total contents of Zn in plant samples compared to total content in soils (weighted average).

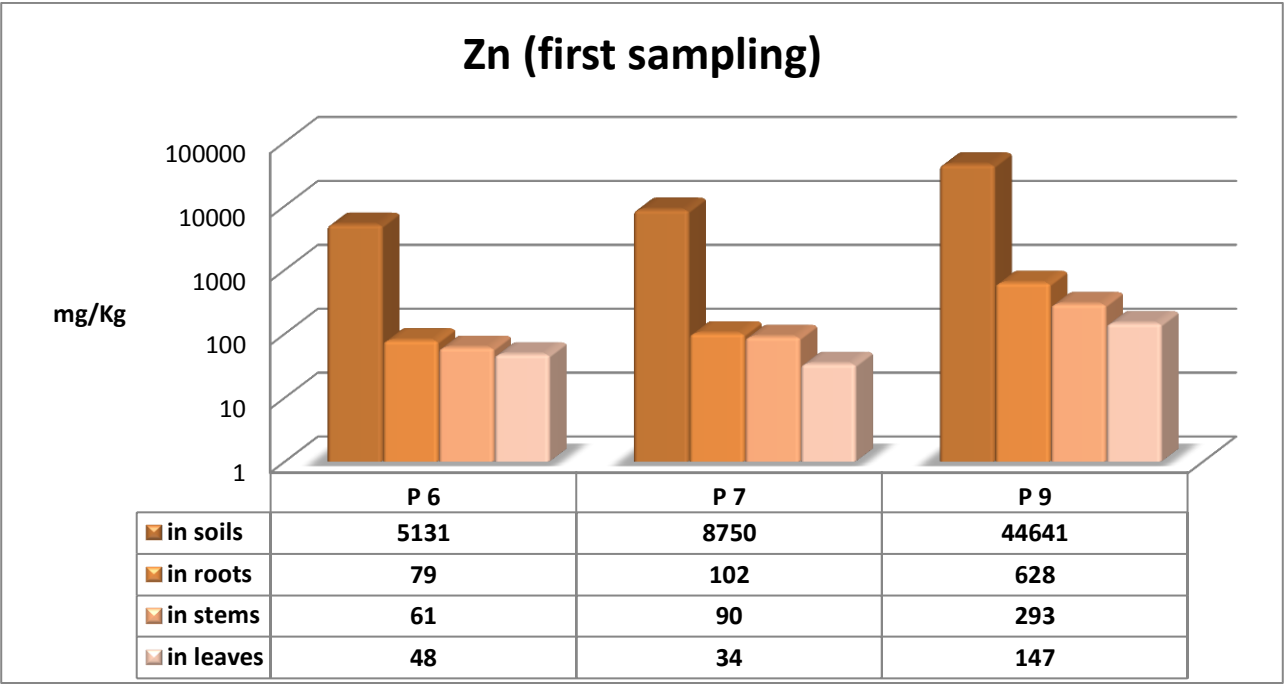


Fig. 5.b. Median total contents of Zn in plant samples compared to total content in soils (weighted average).

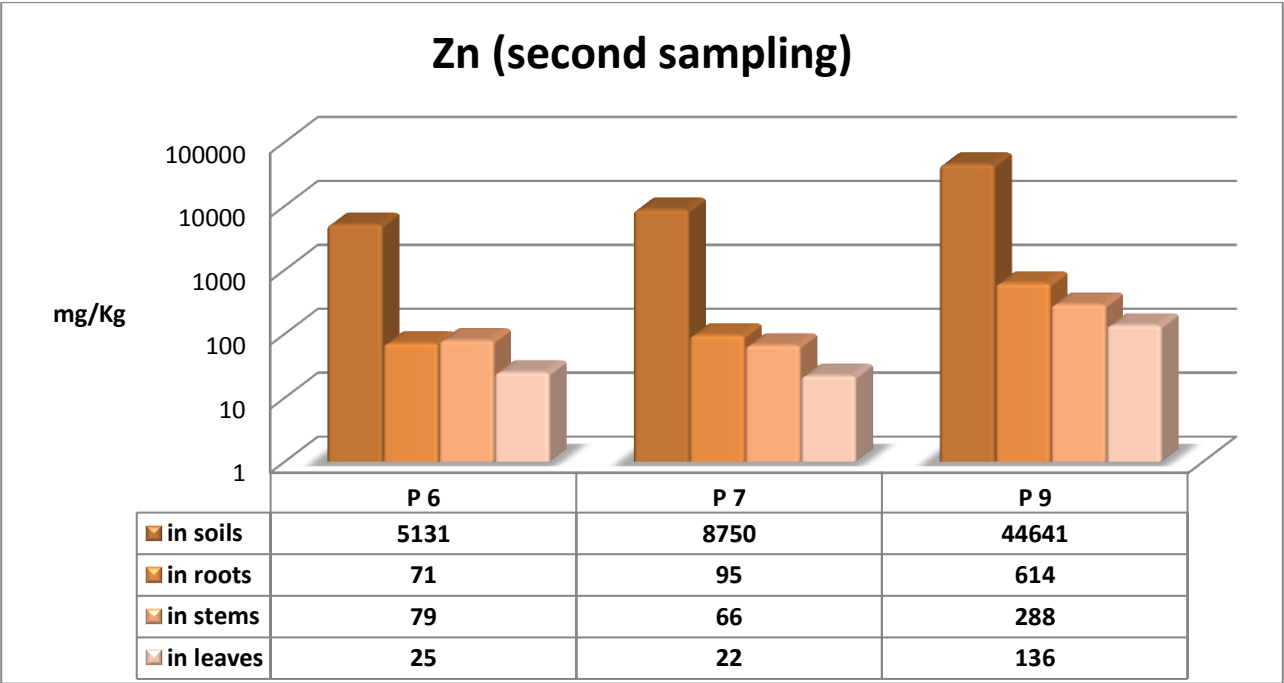
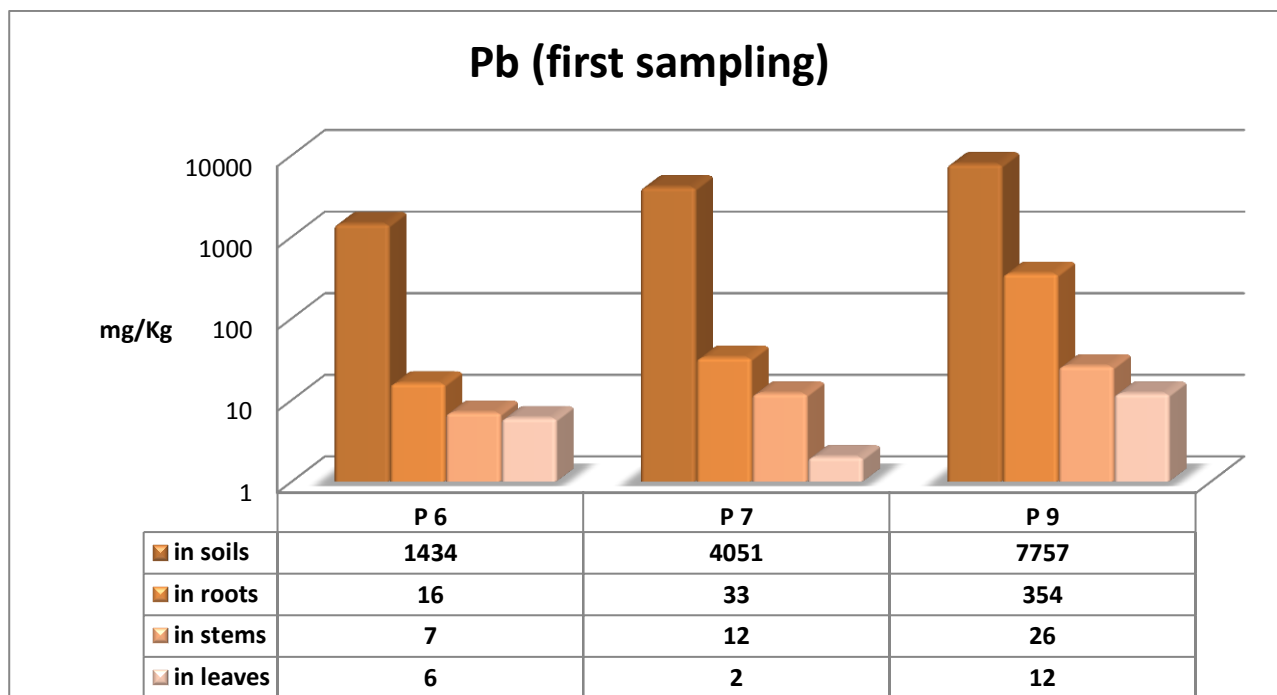


Fig. 5.c. Median total contents of Pb in plant samples compared to total content in soils (weighted average).



Regarding the second sampling, the values of Pb were lower to instrumental detection limit except for P 9 site, where a median value of **582 mg/Kg** in root samples was detected, and a median value of **13 mg/Kg** in stem samples (nothing in leaves).

Fig. 5.d. Median total contents of Hg in plant samples compared to total content in soils (weighted average).

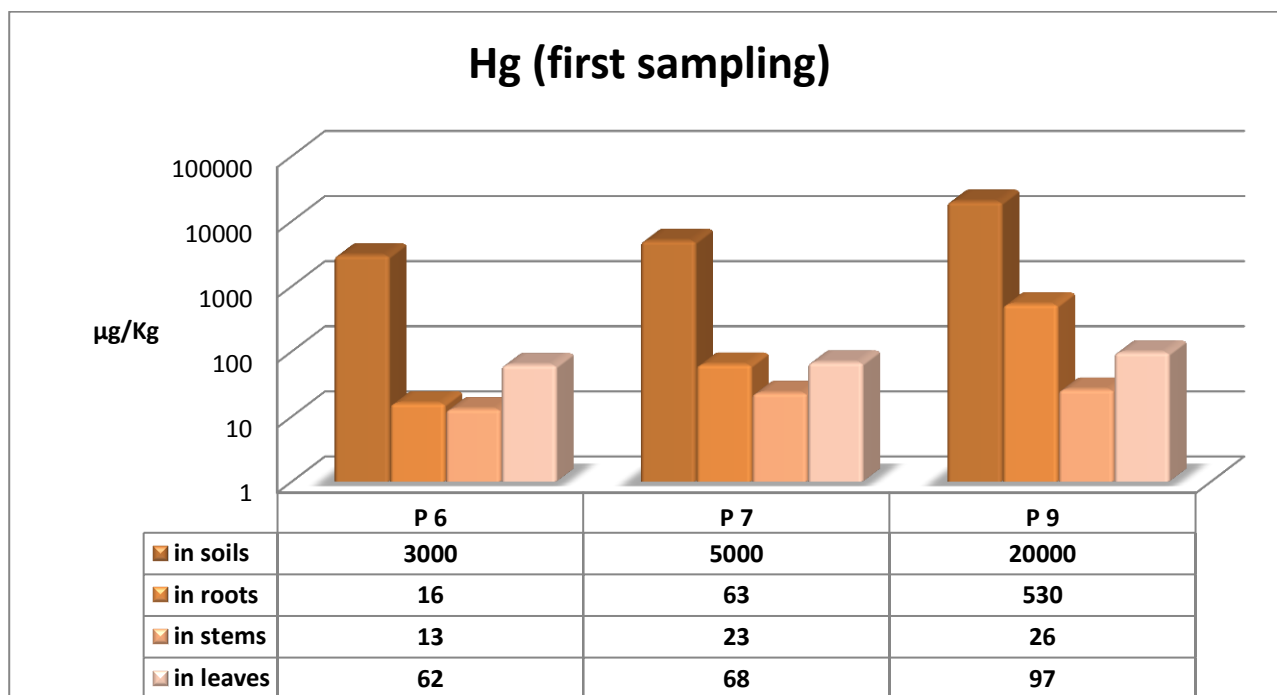
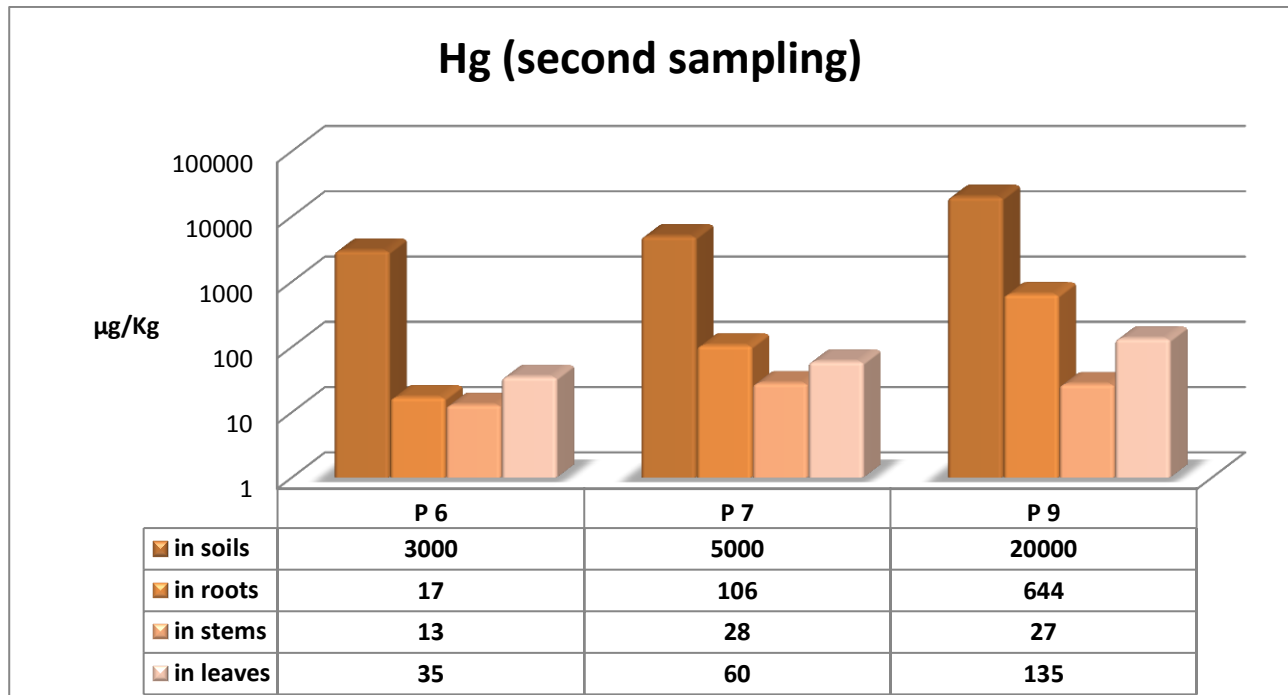


Fig. 5.e. Median total contents of Hg in plant samples compared to total content in soils (weighted average).



5.3.3 BAC

For a better appraisal of metal uptake by *P.lentiscus* we present hereafter the ratios of metals in the different parts of plants with respect to soil. These ratios are defined somewhat differently in the literature. Here the following definitions were adopted: BAC, BCF and TF.

The **Biological Accumulator Coefficient** (Marchiol et al., 2013):

$$\text{BAC} = [\text{M ep}] / [\text{M s}]$$

where:

[M ep] = metal concentration in the epigeal parts;

[M s] = metal concentration in the soil.

Table 5.d. BAC of leaf/soil and stem/soil (first and second sampling).

Site	first sampling					
	Zn		Pb		Hg	
BAC	leaf/soil	stem/soil	leaf/soil	stem/soil	leaf/soil	stem/soil
P 6	0.0094	0.0119	0.0042	0.0049	0.0206	0.0043
P 7	0.0039	0.0103	0.0005	0.0029	0.0136	0.0046
P 9	0.0033	0.0033	0.0015	0.0034	0.0049	0.0013

Site	second sampling					
	Zn		Pb		Hg	
BAC	leaf/soil	stem/soil	leaf/soil	stem/soil	leaf/soil	stem/soil
P 6	0.0049	0.0154	n.d.	n.d.	0.0117	0.0043
P 7	0.0025	0.0075	n.d.	n.d.	0.0120	0.0056
P 9	0.0030	0.0065	n.d.	n.d.	0.0068	0.0014

Often in the literature the ‘epigeal parts’ are described by a general term ‘shoots’. In this work stems and leaves were distinguished, indeed the two organs show systematic differences of metal contents. Therefore two different BAC were calculated. In all sites the values of BAC, in both the first and second sampling, are much lower of one for all metals. Therefore, we can classify *P.lentiscus* as an excluder tolerant plant (Fitz and Wenzel, 2002).

5.3.4 BCF

The *Bio Concentration Factor* (Fellet et al., 2007; Yoon et al., 2006) was calculated with this ratio:

$$BCF = [M r] / [M s]$$

where:

[M r] = metal concentration in the roots;

[M s] = metal concentration in the soil.

Table 5.e. BCF of first and second sampling.

Site	BCF root/soil					
	Zn		Pb		Hg	
	first sampl.	sec.sampl.	first sampl.	sec.sampl.	first sampl.	sec.sampl.
P 6	0.0154	0.0138	0.0112	n.d.	0.0053	0.0057
P 7	0.0117	0.0109	0.0081	n.d.	0.0126	0.0212
P 9	0.0140	0.0138	0.0456	n.d.	0.0265	0.0322

Similar to BAC, in all sites the values of BCF, in both the first and second sampling, are much lower of one for all metals. This confirms *P.lentiscus* as an excluder tolerant plant, with a moderate indicator character (the metal contents roughly increase with the soil contents; cf. Argese et al., 2005), usable for phytostabilization strategies (Rizzi et al., 2004).

5.3.5 TF

The *Translocation Factor* (Brunetti et al., 2009) was calculated with this ratio:

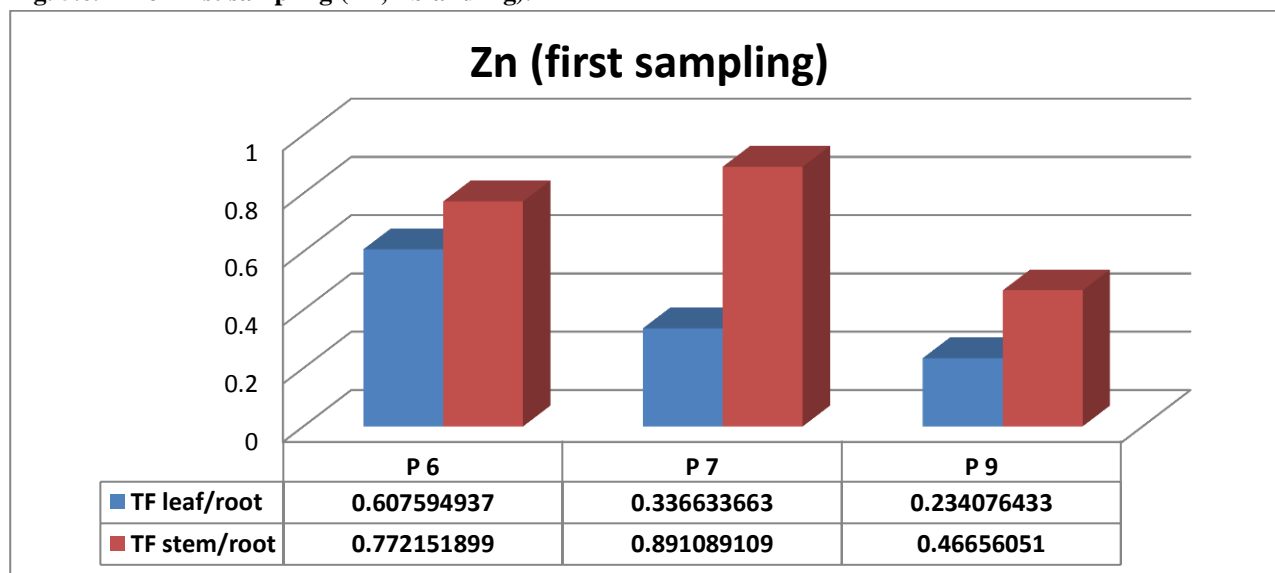
$$TF = [M_{ep}] / [M_r]$$

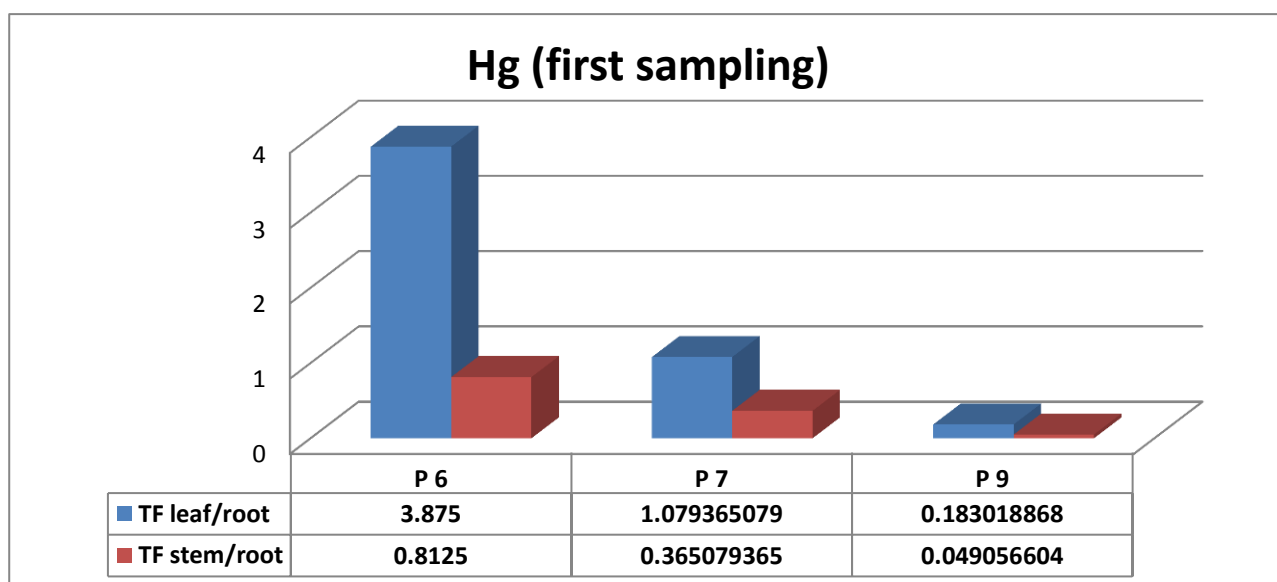
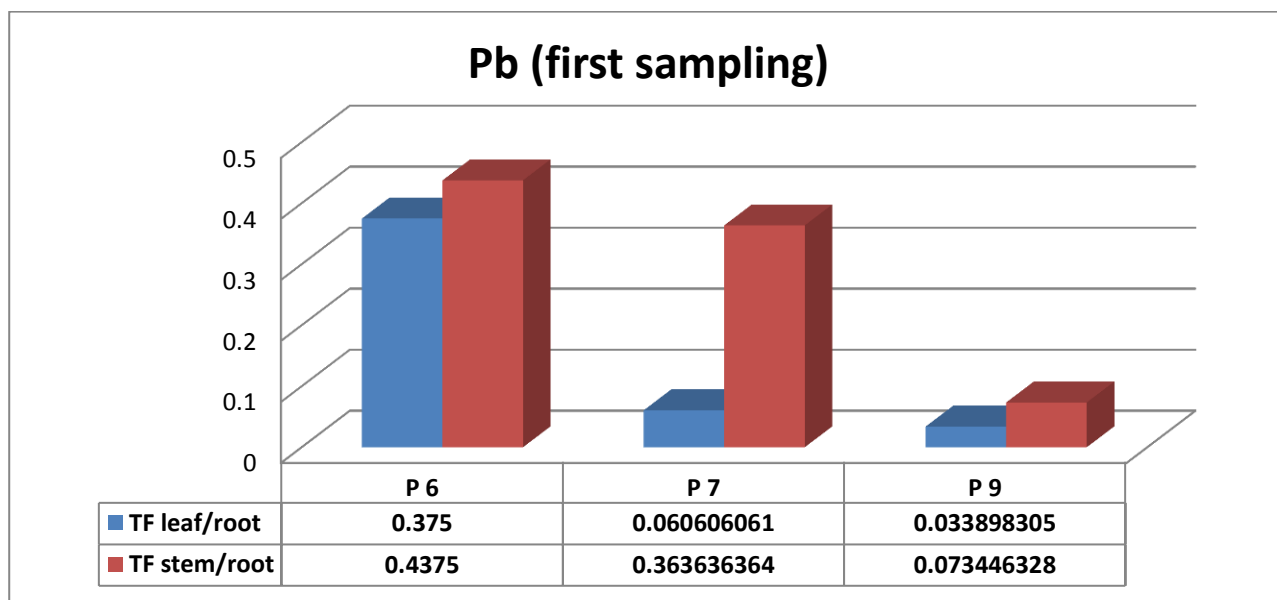
where:

[M ep] = metal concentration in the epigeal parts;

[M r] = metal concentration in the roots.

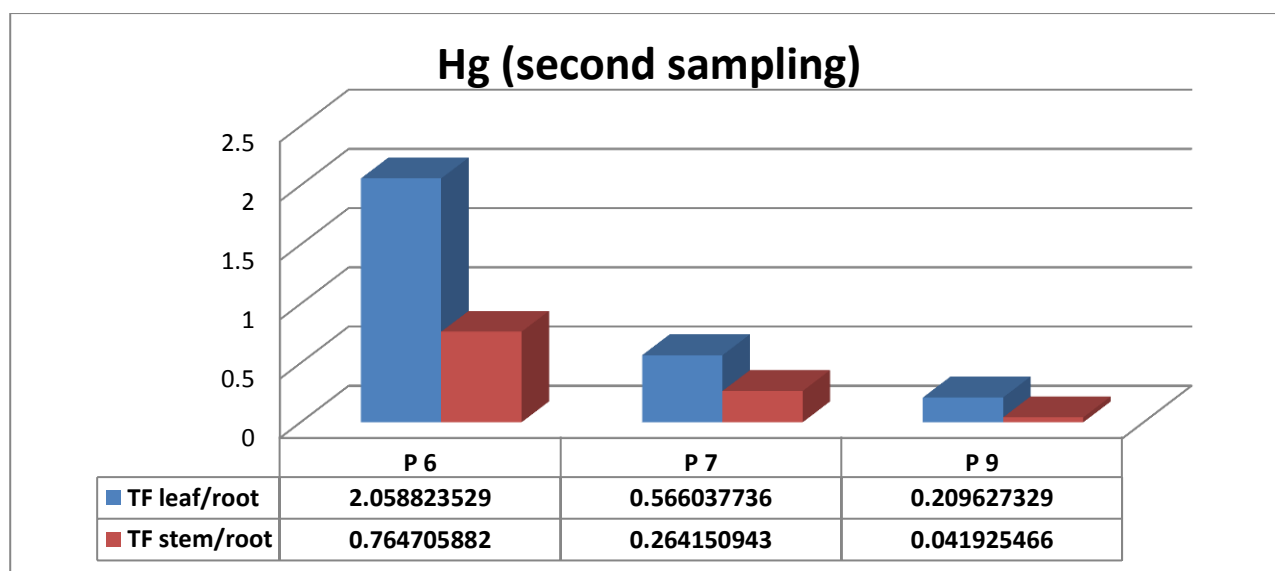
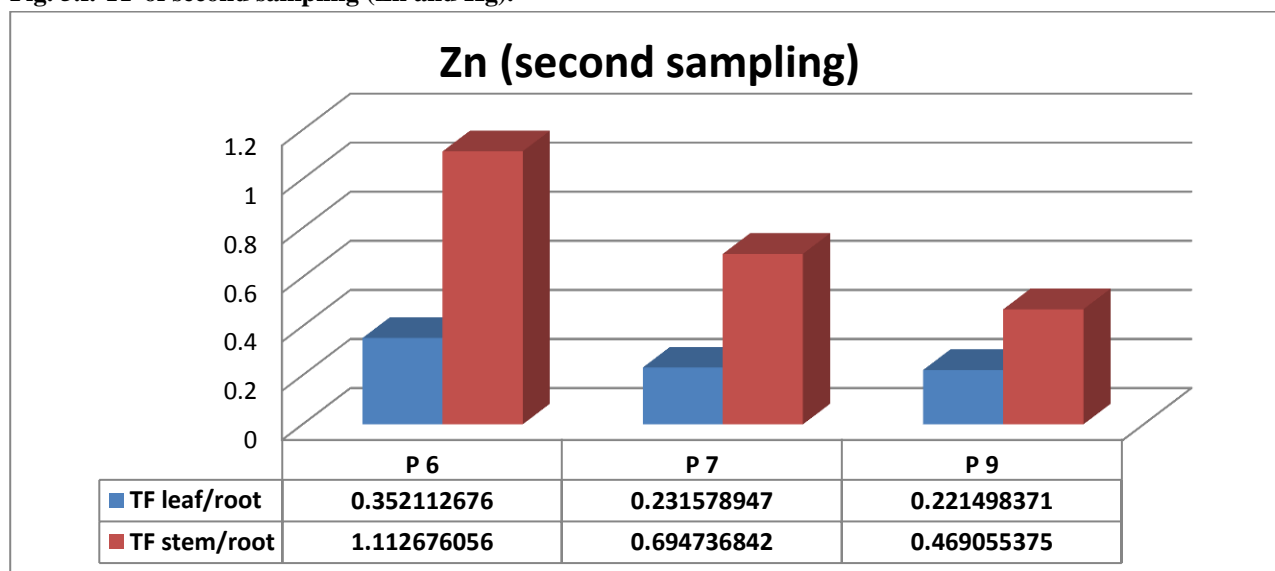
Fig. 5.e. TF of first sampling (Zn, Pb and Hg).





For Zn and Pb, TF values are generally < 1 , i.e. there is no tendency to concentrate metals in the epigeal parts. We notice however a higher TF for Zn (an essential oligoelement), that for stems at P6 is slightly > 1 , and just below one at P7, for both samplings. On the contrary, mercury shows $TF > 1$ (i.e. a distinct enrichment in leaves) for both samplings at P6, and slightly > 1 for the first sampling at P7. Part of this enrichment can be actually reflect foliar uptake of mercury volatilized from the soil (Suszcynsky and Shann, 1995; Millhollen et al., 2006).

Fig. 5.f. TF of second sampling (Zn and Hg).



5.4 Conclusions

In this study we examined the metal (Zn, Pb and Hg) contents in *P.lentiscus* grown in soils rich in heavy metals, both because of a natural geochemical background (two sites), both for an increase due to the past mining activity (site in the Sa Masa swamp). The *P.lentiscus* seems well tolerant to these highly anomalous metal concentrations. According to biological coefficients (BAC and BCF), the strategy of this plant is that of exclusion, with low translocation to the epigeal parts, usually stems > leaves. An exception can be observed for mercury contents (leaves > stems), possibly

because for this element a contribution by foliar adsorption occurs. The metal content of plant samples is roughly proportional to soil samples, therefore this plant has character of 'indicator'. All these data confirm that *P.lentiscus* is well suited for revegetation actions, and consequently to decrease the metal mobility through the 'soil stabilization' strategy.

References

Alloway B.J., 2013. Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. Environmental Pollution vol.22.

Antonovics J., Bradshaw A.D., Turner R.G., 1971. Heavy metal tolerance in Plants. Advances in Ecological Research (eds Cragg J.B.), vol.7. Academic Press London and New York.

Argese E., Rigo C., Zamengo L., Polizzi S., Bedini S., Simion M., Rampazzo G., 2005. Caratterizzazione di un sito dismesso contaminato da ceneri pesanti di Rifiuti Solidi Urbani. Atti Ecomondo: 341-350.

Bacchetta G., 2006. Flora vascolare del Sulcis (Sardegna Sud-Occidentale Italia). Guineana, 12: 1-369.

Bacchetta G., Cao A., Cappai G., Carucci A., Casti M., Fercia M.L., Lonis R., Mola F., 2012. A field experiment on the use of *Pistacia lentiscus* L. and *Scrophularia canina* L. subsp. *bicolor* (Sibth. et Sm.) Greuter for the phytoremediation of abandoned mining areas. Plant Biosystems, 146: 1054-1063.

Baker A.J.M., Brooks R.R., 1989. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements - a review of their distribution, ecology and phytochemistry. Biorecovery, 1: 81-126.

Bidar G., Garcon G., Pruvot C., Dewaele D., Cazier F., Douay F., Shirali P., 2007. Behavior of *Trifolium repens* and *Lolium perenne* growing in a heavy metal contaminated field: plant metal concentration and phytotoxicity. Environmental Pollution, 147: 546-553.

Boni M., Costabile S., De Vivo B., Gasparrini M., 1999. Potential environmental hazard in the mining district of southern Iglesiente (SW Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 67: 417-430.

Bouwman L.A., Bloem J., Römkens P.F.A.M., Japenga J., 2005. EDGA amendment of slightly heavy metal loaded soil affects heavy metal solubility, crop growth and microbivorous nematodes but not bacteria and herbivorous nematodes. *Soil Biology and Biochemistry*, 37: 271-278.

Brunetti G., Soler-Rovira P., Farrag K., Senesi N., 2009. Tolerance and accumulation of heavy metals by wild plant species grown in contaminated soils in Apulia region, Southern Italy. *Plant Soil*, 318: 285-298.

Calace N., Petronio B. M., Picciolo M., Pietroletti M. (2002). Heavy metal uptake by barley growing in polluted soils: relationship with heavy metal speciation in soils. *Communication of Soil Science and Plant Analysis*, 33: 103-115.

Cao X., Ma L.Q., Chen M., Singh S.P., Harris W.G., 2002. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry in a contaminated site. *Environmental Science Technologies*, 36: 5296-304.

Cidu, R., Biddau, R., Fanfani, L., 2009. Impact of past mining activity on the quality of groundwater in SW Sardinia (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 100: 125-132.

Fellet G., Marchiol L., Perosab D., Zerbina G., 2007. The application of phytoremediation technology in a soil contaminated by pyrite cinders. *Ecological Engineering*, 31: 207-214.

Fitz W.J., Wenzel W.W., (2002). Arsenic transformations in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation. *Journal of Biotechnology*, 99: 259-278.

Gardea-Torresdey J.L., Peralta J.R., De La Rosa G., Parsons J.G., 2005. Phytoremediation of heavy metals and study of metal coordination by X-ray absorption spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249: 1797-1810.

GURI, 1999. Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale n. 248, 21.10.1999 – Serie generale.

- Jiménez M.N., Bacchetta G., Casti M., Navarro F.B., Lallena A.M., Fernández- Ondoño E., 2011. Potential use in phytoremediation of three plant species growing on contaminated mine-tailing soils in Sardinia. *Ecological Engineering*, 37: 392-398.
- Jung M.C., Thornton I, 1996. Heavy metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead–zinc mine, Korea. *Applied Geochemistry*, 11: 53-59.
- Lee C. G., Chon H.-T., Jung M. C., 2001. Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea. *Applied Geochemistry*, 16: 1377-1386.
- Marchiol L., Fellet G., Boscutti F., Montella C., Mozzi R., Guarino C., 2013. Gentle remediation at the former “Pertusola Sud” zinc smelter: Evaluation of native species for phytoremediation purposes. *Ecological Engineering*, 53: 343-353.
- Millhollen A.G., Obrist D., Gustin M.S., 2006. Mercury accumulation in grass and forb species as a function of atmospheric carbon dioxide concentrations and mercury exposures in air and soil. *Chemosphere*, 65: 889–897.
- Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater, an evaluation. *Engineering Geology*, 60: 193-207.
- Nedunuri K.N., Lowell C., Meade W., Vonderheide A.P., Shann J.R., 2009. Management practices and phytoremediation by native grasses. *International Journal of Phytoremediation*, 12: 200-214.
- Raicevic S., Kaludjerovic-Radoicic T., Zouboulis A.I., 2005. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification. *Journal of Hazardous Materials*, 117: 41-53.
- Rizzi L., Petruzzelli G., Poggio G., Vigna Guidi G. (2004) Soil physical changes and plant availability of Zn and Pb in a treatability test of phytostabilization. *Chemosphere*, 57: 1039-1046
- Rosselli W, Keller C, Boschi K, 2003. Phytoextraction capacity of trees growing on metal contaminated soil. *Plant Soil*, 256: 265–72.

Suszcynsky E.M., Shann J.R., 1995. Phytotoxicity and accumulation of mercury in tobacco subjected to different exposure routes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14: 61-67.

USEPA, 2000. Introduction to phytoremediation. EPA 600/R-99/107. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

Vamerali T., Bandiera M., Mosca G., 2010. Field crops for phytoremediation of metal-contaminated land – a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8: 1-17.

Whiting S.N., Reeves R.D., Richards D., Johnson M.S., Cooke J.A., Malaisse F., Paton A., Smith J.A.C., Angle J.S., Chaney R.L., Ginocchio R., Jaffré T., Johns R., McIntyre T., Purvis O.W., Salt D.E., Schat H., Zhao F.J., Baker A.J.M., 2004. Research priorities for conservation of metallophyte biodiversity and their potential for restoration and site remediation. *Restoration Ecology*, 12: 106-116.

Wong M.H., 2003. Ecological restoration of mine degraded soils, with emphasis on metal contaminated soils. *Chemosphere*, 50: 775-780.

Yoon J., Cao X., Zhou Q., Ma L.Q., 2006. Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. *Science of the Total Environment*, 368: 456-464.

Zacarias M., Beltrán M., Torres L.G., González A., 2012. A feasibility study of perennial/annual plant species to restore soils contaminated with heavy metals. *Physics and Chemistry of the Earth*, 37-39: 37-42.

CHAPTER 6

Field sampling of soil pore water to evaluate the mobility of trace elements and the associated environmental risk in a contaminated area (southwestern Sardinia)

6.1 Introduction

The occurrence of potentially toxic chemical elements in soils, either naturally present or introduced by pollution of various activities, represents a serious environmental threat, because it involves the entire system of relationships between hydrosphere, geosphere and biosphere (Li et al., 2014; Nkongolo et al., 2013). From many studies (Impelliteri et al., 2003; Tye et al., 2003; Cui et al., 2014), it has emerged that total soil metal content alone is not an adequate measure to determine the potential risk from soil contamination, that is more usefully evaluated in terms of ‘availability’. In fact, this property represents the potential toxicity of an element for the environment, being related to mobility and uptake by plants (Vig et al., 2003; Di Bonito et al., 2008; Barbafieri et al., 2011). Therefore, chemical methods to determine trace metals available in soils have been based on the measurement of extractable or labile fractions of these elements (De Siervi et al., 2004). However, there is no standardised agreement on how to evaluate at best the risk arising from the fraction of pollutants that are most mobile in soils (Sneddon et al., 2006; Vázquez et al., 2008). A very useful alternative that is being increasingly applied is the direct measurement of the composition of soil pore waters (Meers et al., 2007; Di Bonito et al., 2008). The use of tension samplers (‘lysimeters’ and ‘rhizometers’) is a field practice that does not require invasive or destructive procedures, and allows repeated samplings from the same location over an extended time (Luo et al., 2003; Cattani et al., 2006; Di Bonito et al., 2008; Beesley et al., 2010). The aim of the present work is to compile data of trace element (mainly Pb and Zn, but also Ba, Cd, Cu) concentrations measured in pore water collected from a range of undisturbed soil profiles under field conditions as a simple and cost-effective tool to monitor environmental mobility of trace elements (both in the soils and plants). The study area (the Iglesiente mining district, southwestern Sardinia) is characterized by high metal contents in soils because of a natural geochemical anomaly enhanced by centuries of mining activity.

6.2 Materials and methods

6.2.1 Study site

The Iglesias area was for more than two millennia the seat of intense excavation activities for exploitation of the rich Pb-Zn-Ag ores (Bechstädt et al., 1994), hosted by Cambrian limestones and dolomites. After ceasing of production in the 1990s, serious pollution by heavy metals remains (Boni et al., 1999). For this study, four main representative sites were individuated in the basin of the San Giorgio river (see more details in Chapter 1.5). The first site is a flotation tailing basin at Campo Pisano near Iglesias town, specifically two different experimental plots (P1 and P3) used for a previous revegetation test (Bacchetta et al., 2012; see Chapter 4); the second and third site are located in the natural substrate of Cambrian limestones and dolostones, that host the metalliferous bodies (P5 and P6); the fourth site is a lagoon deposit at Sa Masa, near the Funtanamare beach (P9), final collector of San Giorgio river. In all sites it was investigated the total content of heavy metals (mainly Zn, Pb, but also Cd, Cu and Ni) in soils, and in plants of *Pistacia lentiscus* L., a common Mediterranean native species (Chapter 1.5.2). The mobility of metals from soil was estimated by two different tests (see Chapter 7). In this work, we report the analyses of soil pore waters with the aim to understand the relationship between the total and mobile concentration of pollutants in the interactive system: soil - pore waters - plants.

6.2.2 Soil pore water sampling and analyses

The choice of sampling method for soil pore waters depends on the specific aim of the study. A first distinction to make is between field-based and laboratory-based methods. In general, most field sampling methods have been used to interpret soil pore water chemistry from both static and dynamic perspectives (Wolt, 1994). In general, field-based sampling is more suitable than laboratory-based methods for consideration of chemical transport, provided the solutions obtained represent mobile water in the soil environment (Di Bonito et al., 2008). By contrast, considerations of biologically important processes relating to plant nutrient availability, phytotoxicity and soil metabolism are probably best related to chemical composition of diffuse soil water as reflected in the composition of displaced soil pore water, and this type of study is best conducted at the laboratory scale. For the present purpose, the field-based approach was deemed more adequate. For this method there are many samplers (Wolt, 1994), either passive (under saturated soil conditions), or tension (not saturated), depending of the study purpose. In this specific case, working in unsaturated soils, tension samplers were used, namely 'vacuum lysimeters', characterised by a

ceramic porous cup, designed to replicate the suction function of a plant root (see Chapter 1.5.3 for a detailed description). After digging a hole of the same diameter of the lysimeter (31 mm), 2 or more lysimeters were positioned in each site, both at 10-15 cm depth into the shallow soil horizon, and at 30-40 cm into the underlying horizon. At P1 and P3 only short lysimeters were used, because of a lesser depth of soils. A vacuum of -70 kPa was then applied with a manual pump. The climate of the area is typically Mediterranean, with very dry summers. Therefore, four samplings were carried out in the rainy season from December 2012 to April 2013. Actually, fall 2012 was a comparatively dry season, and at the time of the first sampling (December 2012) it was possible to obtain enough liquid for analysis only at Campo Pisano and Sa Masa. In the following months (January – February), there was enough rain to allow collection of sufficient pore water from most lysimeters; in April, with the beginning of the dry season, only at Sa Masa it was possible to collect pore water. At this site in April three additional samples were collected using another type of tension sampler (Table 6.b.), namely the 'rhizon sampler' or 'rhizometer' (Tye et al., 2003; Di Bonito et al., 2008); it represents one of the latest developments in terms of tension samplers. Using this device, pore water solution is extracted by inserting it into soil, and connecting a syringe for applying the vacuum and then a suction (more details in Chapter 1, paragraph 1.5.3.). Pore waters collected with lysimeters were filtered to 0.45 μm ; for solutions extracted by rhizon samplers this filtering is not necessary, because their porosity is less than 0.45 μm . Labile parameters (temperature, pH, conductivity) were measured in the field. The solutions were stabilised to 1% v/v with HNO_3 for the subsequent analyses of major and trace elements, including heavy metals. The major elements (cations and anions) were measured by Ion Chromatography, and the trace elements (Zn, Pb, Cd and others) by ICP-OES (PerkinElmer Optima 2100 DV). The colloidal phase of organic carbon was analysed by TOC/TN analyser (Analytical Sciences Thermalox program), a specific instrument for total carbon and nitrogen contents in water solutions. The instrument actually determines the total carbon (TOC); then the inorganic (carbonate) carbon (DIC) is removed by acid addition, and the remained organic carbon (DOC) is measured by a second pass in the TOC analyser. The inorganic carbon is calculated as the difference between TOC and DOC. Whenever enough liquid was available, total alkalinity was determined independently on another aliquot. When it was not possible to collect enough liquid for an independent determination of alkalinity, this value of DIC was used to calculate alkalinity as HCO_3^- . The collected data were elaborated with two different speciation programs, PHREEQC 3.0.2 and WHAM 7.0.2; specifically, the second accounts for complexation of metals by organic matter (Chapter 1.5.3).

6.3 Results and discussion

Table 6.a. reports the main physical and chemical parameters (major and selected trace components) of the studied pore waters for the three first samplings, and Table 6.b. for the April sampling. For the sampling of 25th April, the only for which the two different samplers (rizhometres and lysimetres) were used, the values of all parameters of the collected solutions are quite similar for both samples (rizho 25 and lyso25). The pH is circumneutral to alkaline, as expected in carbonate rich soils. Conductivity is variable, but generally high, especially at Sa Masa and Campo Pisano. The overall major element chemistry is depicted in the Piper diagram of Fig. 6.a. There is a clear difference between waters at Campo Pisano (Ca-SO₄ type), P5 and P6 (Ca-Mg-HCO₃), and Sa Masa, where a Na-Cl-SO₄ component, possibly reflecting an input of seawater, is evident. With respect to trace elements, Ba is the major heavy metal at P5 and P6 (up to 72800 µg/L), whereas at Sa Masa Zn is dominant (up to 5666 µg/L); at Campo Pisano Ba and Zn are similar (in the order of 100 µg/L); Pb is always in smaller amounts (up to 64 µg/L); Mn is locally (Sa Masa) up to 200 µg/L, whereas the other analysed metals (Cd and Cu) are definitely subordinate (up to 26 µg/L for Cu). The Organic Carbon content varies from practically zero up to 12.6 mg/L. For Zn concentrations, there is a systematic marked increase in all sampled points from the December sampling to the following January and February samplings. As shown in Fig. 6.b, this increase reflects the onset of the rainy season in January 2013 following drier than usual November 2012 and December 2012. There are two possible explanations for this result: 1) under comparatively dry conditions, circulation of soil fluids is not pervasive, and the system does not approach an equilibrium state; 2) Zn is an essential micronutrient, that is constantly taken up by plants (including *P.lentiscus*, see Chapter 4 and 5); under comparatively dry conditions, the amount taken up by plants becomes a significant fraction of the total available in the fluid, causing a measurable decrease of concentration.

Site	sample	t (°C)			pH			λ(μS/cm)			alcalinità mg/l			O.C. mg/L			Cl			SO ⁴			Ca ²⁺			Mg ²⁺			Na ⁺			K ⁺		
		Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr			
P1-parc.1C.P.	1	14.5	11.2	14.5	9.21	8.26	7.15	/	1818	2060	18	/	56.7	11.4	/	3.3	30	16	24	855	1480	1290	316	460	469	34	98	54	18	11	14	1	1	0.0
	2	17.2	10.9	15.5	8.73	8.51	7.38	/	1240	2020	44	89	147.0	12.6	7.1	10.7	14	43	10	783	1044	1082	314	393	468	39	62	45	7	22	9	2	6	0.9
P9 Sa Masa long Iysim	4a	13.9	11.2	13	8.12	7.39	7.31	/	2630	2770	69	180	306.8	6.48	1.9	1.8	443	368	272	1385	1186	962	433	322	279	156	132	105	326	268	205	26	21	17.5
	4b	13.7	11.3	12.2	7.91	7.41	7.11	/	3750	2840	47	158	314.2	6.93	2.3	2.1	448	437	279	1429	1404	1070	438	376	294	161	157	106	332	310	205	27	24	17.9
	4c	13.7	10.8	11.3	7.72	7.03	7.26	/	3240	2740	111	167	306.8	3.25	1.6	1.6	439	357	270	1382	1184	978	422	332	275	148	122	100	319	262	198	24	21	17.6
P9 Sa Masa	5a	13.7	10.7	12.6	8.31	7.88	7.55	/	2900	2450	55	114	236.7	8.1	/	2.9	398	337	255	1252	1187	920	338	295	259	135	133	103	285	255	194	21	21	16.5
	5b	/	10.6	12.3	/	7.64	7.39	/	2600	2420	/	136	245.2	/	1.2	4.8	/	346	258	/	1186	924	/	326	271	/	119	98	/	253	197	/	21	16.8
P5 Serra Merareddu	6a long	/	/	15.2	/	/	8.87	/	/	566	/	/	243.5	/	/	3.3	/	/	23	/	/	7	/	/	36	/	/	36	/	/	26	/	/	10.2
	6b	/	11.8*	14.3	/	9.14*	8.87	/	577*	706	/	178	275.1	/	4.3*	4.1	/	31*	30	/	6*	4	/	23*	23	/	41*	67	/	23*	34	/	9*	11.2
	6c	/	11.8*	15.9	/	9.14*	8.8	/	577*	696	/	/	251.9	/	4.3*	3.8	/	31*	18	/	6*	15	/	23*	42	/	41*	55	/	23*	26	/	9*	9.9
P6 pozzo S.B.	7a long	/	/	14.2	/	/	8.9	/	/	797	/	/	278.2	/	/	4.0	/	/	64	/	/	14	/	/	36	/	/	66	/	/	33	/	/	6.2
	7b	/	11.4	14.8	/	9.16	9.02	/	910	961	/	210	338.6	/	/	4.7	/	168	123	/	14	16	/	27	31	/	120	69	/	68	62	/	28	25.1
	7c	/	/	12.5	/	/	9.05	/	/	679	/	/	401.4	/	/	2.4	/	/	40	/	/	13	/	/	0	/	/	54	/	/	43	/	/	6.7

Table 6.a: Major and trace elements (December-February 2012).

Site	sample	Zn µg/l			Pb µg/l			Cd µg/l			Cu µg/l			Mn µg/l			Fe µg/l			Cr µg/l			Ba µg/l		
		Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr	Dec	Jan	Febr
P1-parc.1C.P.	1	20	126	172	22	17	18	-	/	2.3	8.0	-	-	9	10	-	0.4	12.8	119	66	14.0	-	117	55.5	120
P3-parc.9C.P.	2	38	145	206	36	18	32	-	/	3.6	26.4	4.8	2	16	13	-	97.7	19.3	-	54	13.5	-	200	176.4	110
P9 Sa Masa long Iysim	4a	127	6226	4324	21	30	-	-	/	1.4	4.9	5.9	11	140	226	141	47.0	10.6	7	61	14.0	-	74	52.7	30
	4b	117	6261	4613	12	28	-	-	/	2.3	4.6	1.9	3	68	230	62	-	13.1	-	32	13.4	-	73	45.2	20
	4c	481	7861	5666	20	23	14	-	/	3.7	2.2	1.7	2	63	92	5	-	6.0	-	20	13.7	-	70	45.2	20
P9 Sa Masa	5a	60	1497	1516	16	23	18	-	/	2.5	6.0	4.6	8.9	15	59	3	15.3	2.2	-	26	13.0	-	77	43.3	50
	5b		2530	3195	/	19	23	/	/	7.1	/	0.7	4	/	22	-	/	15.3	-	/	12.8	-	/	36.5	40
P5 Serra Merareddu	6a long	/	/	35	/	/	-	/	/	<d.l.(1.26)	/	/	-	/	/	-	/	/	-	/	/	-	/	/	52160
	6b	/	31*	41	/	64*	18.6	/	/	<d.l.(1.26)	/	7*	4.3	/	9	-	/	23.2*	<d.l.(1.69)	/	14.3*	-	/	46686*	36160
	6c	/	31*	127	/	64*	-	/	/	<d.l.(1.26)	/	7*	<d.l.(3.53)	/	/	-	/	23.2*	<d.l.(6.37)	/	14.3*	-	/	46686*	72800
P6 pozzo S.B.	7a long	/	/	23	/	/	-	/	/	<d.l.(1.26)	/	/	<d.l.(3.53)	/	/	-	/	/	<d.l.(6.37)	/	/	-	/	/	58520
	7b	/	24	30	/	46	-	/	/	<d.l.(1.26)	/	8	-	/	9	-	/	23.5	-	/	13.2	<d.l.(4.27)	/	3300	21780
	7c	/	/	18	/	/	13	/	/	<d.l.(1.26)	/	/	-	/	/	-	/	/	-	/	/	-	/	/	53260

Table 6.b Major and trace elements (April 2012).

Sample	t (°C)	pH	$\lambda(\mu\text{S/cm})$	alkalinity	O.C.	Cl	SO ⁴	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Zn	Pb	Cd	Cu
	April (mg/L)											April ($\mu\text{g/L}$)			
rizho 19	24	7.93	2440	151	5.1	274	757	219	75	168	16	1675	64	5	-
rizho 22	16.8	7.78	2180	152	5.62	260	893	262	83	184	16	2056	10	7	-
rizho 25	20	7.62	2460	154	3.97	302	753	286	78	178	17	2274	18	10	4
lysım 25	18.7	7.5	2620	192	4.79	256	919	259	91	187	17	1597	-	3	2

Fig.6.a: Piper diagram showing composition of the sampled soil pore waters

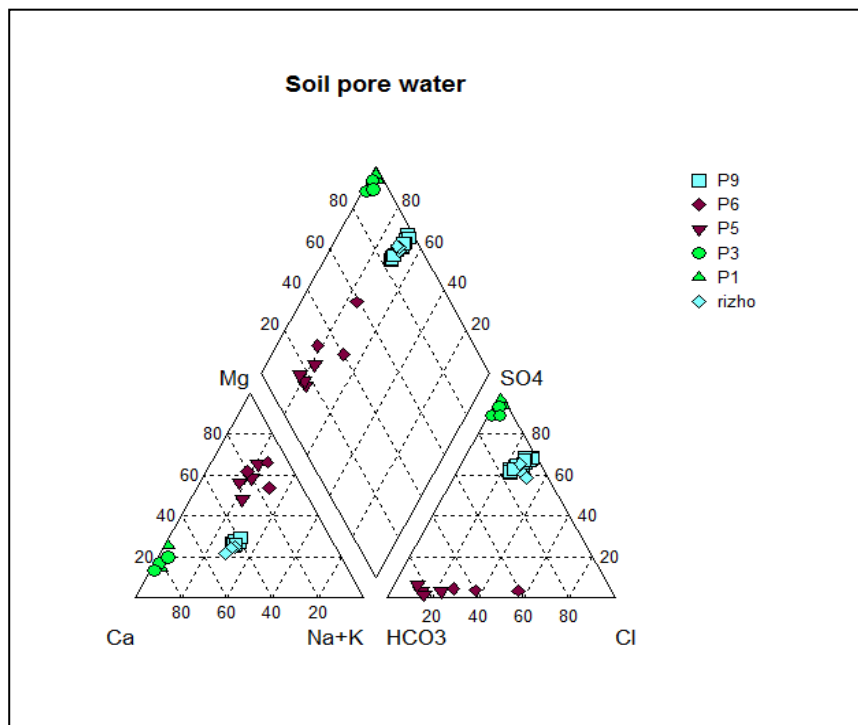
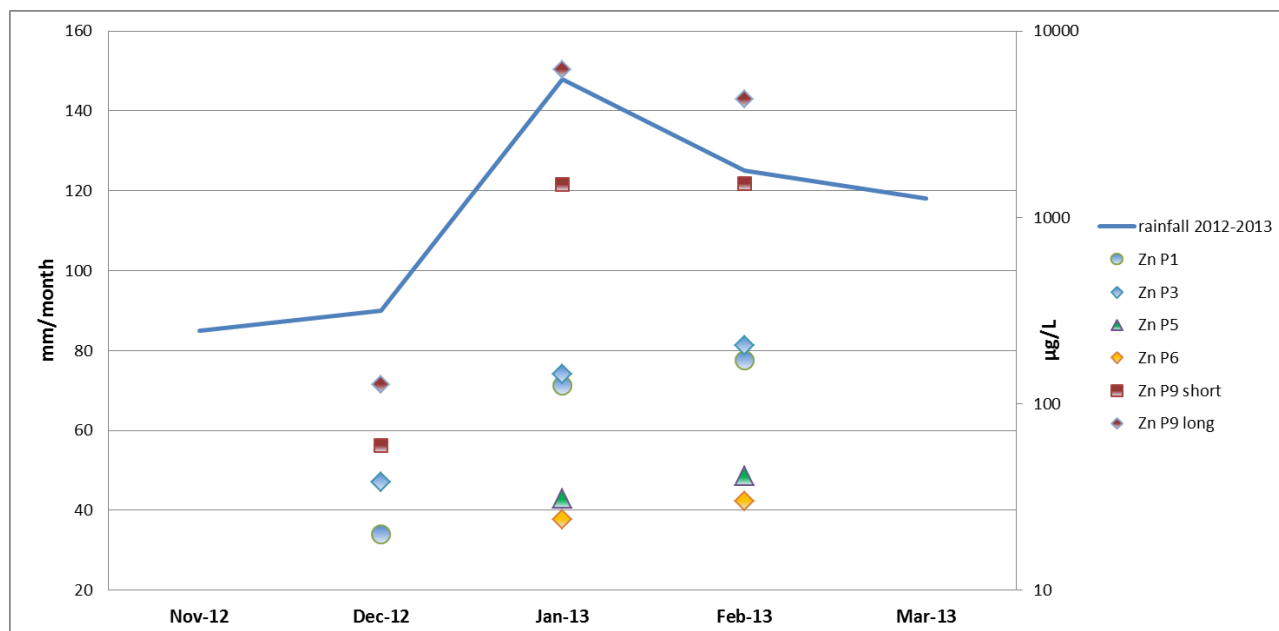


Fig. 6.b: Zn concentrations in soil pore waters vs monthly rainfall



Speciation equilibria as calculated by PHREEQC and WHAM are summarised in Table 6.c. Most main ions in solution are present as free ions, except Ca and Mg that show a minor association with SO_4 . For trace elements, Ba always occurs as free ion; the other metals show a variety of species (Table 6.c.): Zn as mainly Zn^{2+} and ZnSO_4 ; Cu as CuCO_3 and CuOH^+ ; Pb as PbCO_3 and PbOH^+ ; Cd as CdCl^+ and Cd^{2+} . The fraction of each metal bound to colloidal Fulvic Acid (WHAM program) is important especially for Cu, with a very high percentage (up to 99%). The same Table 6.c. reports selected phases that are close to equilibrium or super saturated respect to pore waters ($\text{S.I.} > \pm 1$). Pore waters are close to equilibrium with several main soil minerals, especially Ca-Mg carbonates; at Campo Pisano there is equilibrium with gypsum, which is widespread in that locality, whereas at P5 and P6 there is equilibrium for barite, that was in fact positively identified by XRD. Heavy metals also appear close to equilibrium with carbonate minerals such as hydrozincite and cerussite.

Table 6.c Phases and speciations (PHREEQC and WHAM).

Site	sampler	Species (PHREEQC)	Phases (PHREEQC)	fraction bound to colloidal FA (WHAM)
P1 - plot 1	1 - Dec '12	Ca^{2+} , CaSO_4 , CuOH^+ , Mg^{2+} , MgSO_4 , Ni^{2+} , NiSO_4 , PbOH^+ , PbCO_3 , Pb^{2+} , Zn^{2+} , ZnSO_4	ar, ba, cc, dol, goethite, gypsum, hematite, hausmannite, manganite, witherite	Cu(80%), Zn(3.5%), Ni(0.4%), Pb(0.2%)
	1 - Jan '13	Ca^{2+} , CaSO_4 , Mg^{2+} , MgSO_4 , Ni^{2+} , NiSO_4 , PbOH^+ , PbCO_3 , Pb^{2+} , Zn^{2+} , ZnSO_4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, rhodochrosite, witherite	no O.C.
	1 - Febr '13	Ca^{2+} , CaSO_4 , Mg^{2+} , MgSO_4 , Ni^{2+} , NiSO_4 , Pb^{2+} , PbCO_3 , Zn^{2+} , ZnSO_4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, gypsum, hematite, magnetite, witherite	Zn(2.4%), Cd(1.15%), Pb(0.015%)
P3 - plot 9	2 - Dec '12	Ca^{2+} , CaSO_4 , CuCO_3 , Ni^{2+} , PbCO_3 , Zn^{2+} , ZnSO_4	ar, ba, cc, dol, goethite, hematite, hausmannite, magnesite, witherite, hydrocerussite	Cu(60%), Zn(5%), Ni(0.4%), Pb(0.1%)
	2 - Jan '13	Ca^{2+} , CaSO_4 , CuOH^+ , CuCO_3 , Mg^{2+} , MgSO_4 , Ni^{2+} , NiSO_4 , PbCO_3 , PbOH^+ , Zn^{2+} , ZnSO_4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goe, gypsum, hematite, hydrozincite, magnesite, witherite, rhodochrosite	Cu(55%), Zn(3.2%), Ni(0.2%), Pb(0.06%)
	2 - Febr '13	Ca^{2+} , CaSO_4 , CuCO_3 , Mg^{2+} , MgSO_4 , PbCO_3 , Zn^{2+} , ZnSO_4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, witherite	Cu(99%), Zn(8.8%), Cd(3.6%), Pb(70%)
P5 Serra Merareddu	6b+c - Jan '13	Ca^{2+} , CaSO_4 , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_{22-}$, Mg^{2+} , MgSO_4 , Ni^{2+} , PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_{22-}$, PbOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn^{2+} , ZnCO_3	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, hematite, hydrozincite, magnetite, magnesite, rhodochrosite, witherite	Cu(39%), Zn(3.5%), Ni(0.15%)
	6a long lysim Febr '13	Ca^{2+} , CaCO_3 , Mg^{2+} , MgCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn^{2+} , ZnCO_3	ar, ba, cc, dol, hydrozincite, magnesite, smithsonite, witherite	Zn(4.8%)
	6b - Febr '13	Ca^{2+} , CaCO_3 , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_{22-}$, Mg^{2+} , MgCO_3 , PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_{22-}$, Zn^{2+} , ZnCO_3	ar, ba, cc, ceruss, dol, hydrozincite, magnesite, witherite	Cu(60%), Zn(3%), Pb(0.9%)
	6c - Febr '13	Ca^{2+} , CaCO_3 , Mg^{2+} , MgCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn^{2+} , ZnCO_3	ar, ba, cc, dol, hydrozincite, magnesite, smithsonite, witherite	Zn(3%)
P6 pozzo S.Barbara	7b - Jan '13	Ca^{2+} , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_{22-}$, Mg^{2+} , MgCO_3 , Ni^{2+} , PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_{22-}$, PbOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn^{2+} , ZnCO_3	ar, ba, cc, ceruss, dol, hematite, hydrocerussite, hydrozincite, magnetite, magnesite, rhodochrosite, tenorite, witherite	no O.C.
	7a long lysim Febr '13	Ca^{2+} , CaCO_3 , Mg^{2+} , MgCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn^{2+} , ZnCO_3	ar, ba, cc, dol, hydrozincite, magnesite, witherite	Zn(5%)
	7b - Febr '13	Ca^{2+} , CaCO_3 , Mg^{2+} , MgCO_3 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn^{2+} , ZnCO_3	ar, ba, cc, dol, hydrozincite, magnesite, witherite	Zn(5.5%)
	7c - Febr '13	Ca^{2+} , CaCO_3 , Mg^{2+} , MgCO_3 , PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_{22-}$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, Zn^{2+} , ZnCO_3	ar, ba, cc, ceruss, dol, hydrozincite, magnesite, witherite	Zn(5%), Pb(1%)

ar = aragonite; ba = barite; cc = calcite; ceruss = cerussite; dol = dolomite

Site	sampler	Species (PHREEQC)	Phases (PHREEQC)	fraction bound to colloidal FA (WHAM)
P9 - Sa Masa long lysim	4a - Dec '12	Ca2+, CaSO4, CuCO3, Mg2+, MgSO4, Ni2+, NiSO4, PbCO3, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, dol, ceruss, goethite, gypsum, hematite, magnetite, witherite, rhodochrosite	Cu(20%), Zn(1%), Ni(0.2%)
	4a - Jan '13	Ca2+, CaSO4, CuCO3, Cu2+, Mg2+, MgSO4, Ni2+, NiSO4, PbCO3, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, dol, ceruss, goethite, gypsum, hematite, hydrozincite, magnetite, witherite,	Cu(4.4%), Zn(0.05%), Ni(0.02%)
	4a - Febr '13	Ca2+, CaSO4, CuCO3, Mg2+, MgSO4, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, gypsum, hematite, hydrozincite, magnetite, witherite	Cu(8.1%), Zn(0.4%), Cd(0.3%)
	4b - Dec '12	Ca2+, CaSO4, CuCO3, Mg2+, MgSO4, Ni2+, NiSO4, PbCO3, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, rhodochrosite, witherite	Cu(12%), Zn(0.4%), Cd(0.3%)
	4b - Jan '13	Ca2+, CaSO4, CuCO3, Cu2+, Mg2+, MgSO4, Ni2+, NiSO4, PbCO3, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, gypsum, hematite, hydrozincite, magnetite, rhodochrosite, smithsonite, witherite	Cu(5.8%), Zn(0.06%), Ni(0.025%)
	4b - Febr '13	Ca2+, CaSO4, CuCO3, Mg2+, MgSO4, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, dol, gypsum, magnesite, smithsonite, witherite	Cu(12%), Zn(0.4%), Cd(0.3%)
	4c - Dec '12	Ca2+, CaSO4, CuCO3, Mg2+, MgSO4, Ni2+, NiSO4, PbCO3, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, rhodochrosite, witherite	Cu(13%), Zn(0.6%), Ni(0.1%)
	4c - Jan '13	Ca2+, CaSO4, CuCO3, Mg2+, MgSO4, Ni2+, NiSO4, PbCO3, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, gypsum, hematite, magnetite, rhodochrosite, smithsonite, witherite	Cu(2.7%), Zn(0.2%), Ni(0.04%)
	4c - Febr '13	Ca2+, CaSO4, CdCl+, Cd2+, CuCO3, Mg2+, MgSO4, PbCO3, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, hydrozincite, magnesite, smithsonite, witherite	Cu(9.7%), Zn(0.4%), Cd(0.2%), Pb(1.2%)
P9 - Sa Masa	5a+5b Dec '12	Ca2+, CaSO4, CuOH+, CuCO3, Mg2+, MgSO4, PbCO3, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, gypsum, hematite, magnetite, rhodochrosite, witherite	Cu(66%), Zn(4%), Pb(0.05%)
	5a - Jan '13	Ca2+, CaSO4, CuCO3, CuOH+, Cu2+, Mg2+, MgSO4, PbCO3, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, hematite, hydrozincite, rhodochrosite, smithsonite, witherite	no O.C.
	5a - Febr '13	Ca2+, CaSO4, CdCl+, Cd2+, CuCO3, Mg2+, MgSO4, PbCO3, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, hydrozincite, magnesite, smithsonite, witherite	Cu(22%) Zn(1%), Cd(0.7%), Pb(2%)
	5b - Jan '13	Ca2+, CaSO4, CuCO3, CuOH+, Mg2+, MgSO4, Ni2+, NiSO4, PbCO3, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, gypsum, hematite, hydrozincite, magnetite, magnesite, rhodochrosite, smithsonite, witherite	Cu(0.06%)Zn(0.3%), Ni(0.04%)
	5b - Febr '13	Ca2+, CaSO4, CdCl+, Cd2+, CuCO3, Mg2+, MgSO4, PbCO3, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, hydrozincite, magnesite, smithsonite, witherite	Cu(22%), Zn(1%), Cd(0.7%), Pb(2%)
	ryzhom 19 Apr	Ca2+, CaSO4, CdCl+, Cd2+, Mg2+, MgSO4, PbCO3, PbOH+, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, gypsum, hydrozincite, magnesite, witherite	Zn(2.8%), Cd(1.3%), Pb(5.6%)
	ryzhom 22 Apr	Ca2+, CaSO4, CdCl+, Cd2+, Mg2+, MgSO4, PbCO3, PbOH+, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, gypsum, hematite, hydrozincite, magnesite, magnetite, witherite	Zn(2.3%), Cd(1.3%), Pb(4%)
	ryzhom 25 Apr	Ca2+, CaSO4, CdCl+, Cd2+, CuCO3, Mg2+, MgSO4, PbCO3, PbOH+, Pb2+, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, ceruss, dol, goethite, gypsum, hematite, hydrozincite, magnesite, magnetite, smithsonite, witherite	Zn(2.3%), Cd(0.6%), Pb(37%)
	lysim 25 Apr	Ca2+, CaSO4, CdCl+, Cd2+, CuCO3, Mg2+, MgSO4, Zn2+, ZnSO4	ar, ba, cc, dol, gypsum, hydrozincite, magnesite, smithsonite, witherite	Cu(94%), Zn(3%), Cd(0.9%)

ar = aragonite; ba = barite; cc = calcite; ceruss = cerussite; dol = dolomite

Fig. 6.c. Comparison of total and mobile contents in soils and total in each part of plants.

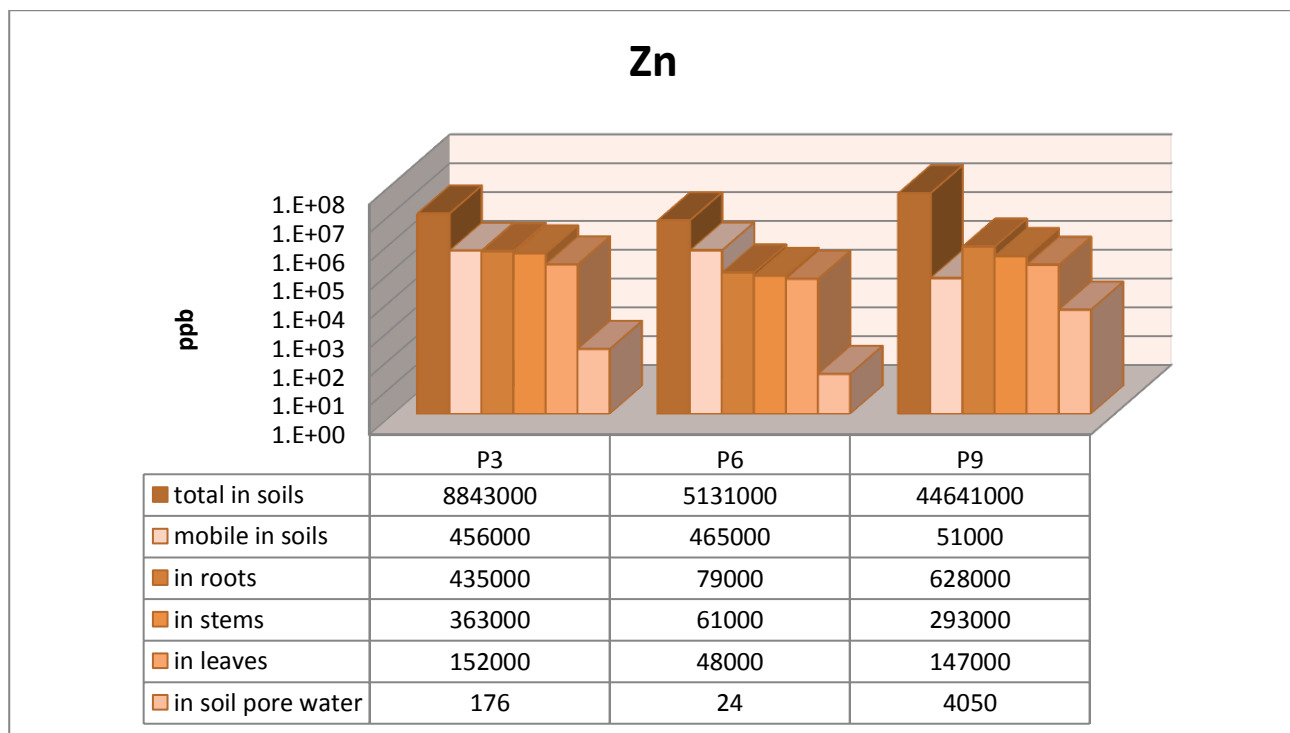
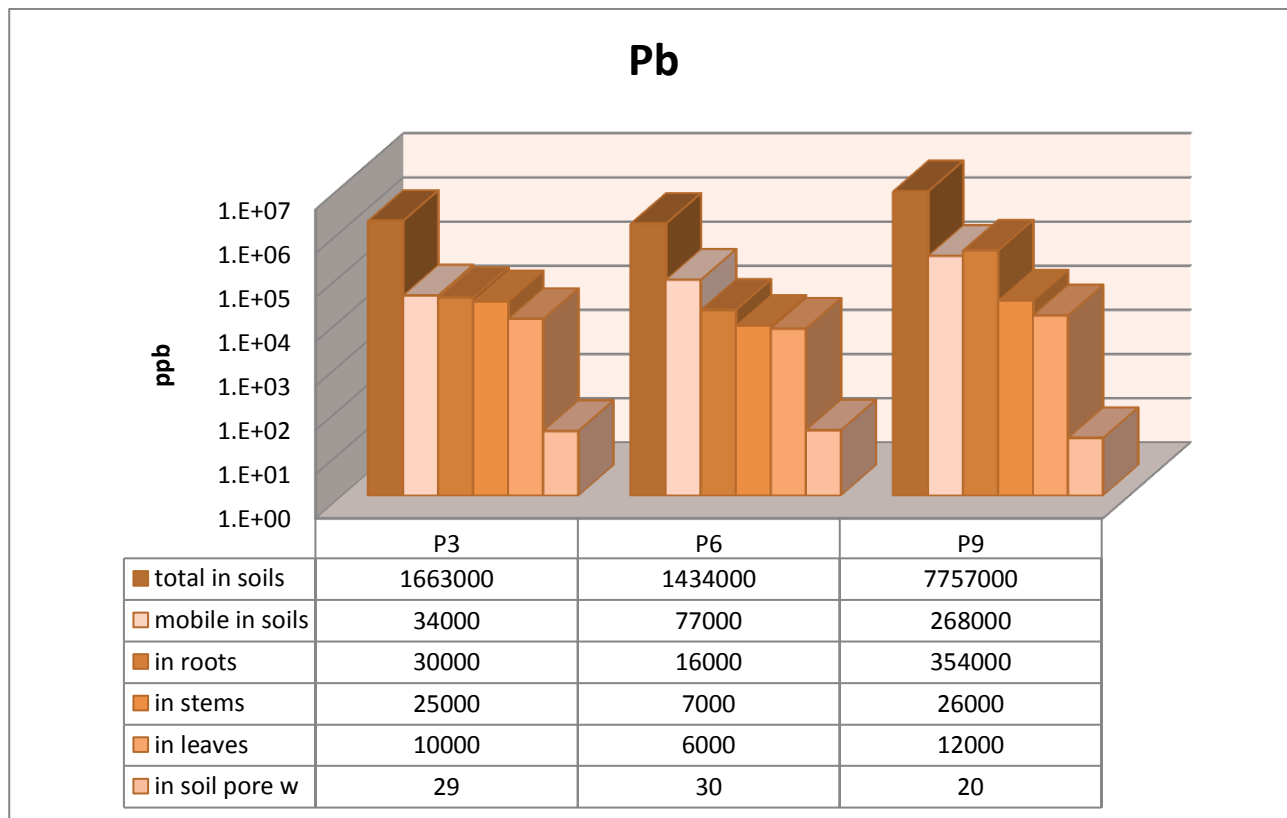


Fig. 6.d. Comparison of total and mobile contents in soils and total in each part of plants.



Regarding the P3, P6 and P9 sites, it is possible to compare the content of main heavy metals, measured through the chemical analysis, of all elements of the investigated environmental system. Specifically, in the graphs of Figs. 6.c and 6.d, the total and mobile concentrations (this latter obtained by DTPA extraction, see the following Chapter 7 for more details) of Zn and Pb were compared with the total contents of roots, stems and leaves of *P.lentiscus*, and the soil pore waters. There is an overall consisting trend of the analysed parameters, confirming that composition of soil pore water is a reliable estimate of metal mobility from soils and transferral to the biosphere.

6.4 Conclusions

Soil pore waters in sites of the Iglesias Zn-Pb mining district reflect the mineralogy of the local soil, and suggests an approach to equilibrium with coexisting solid phases. The main chemical character of water ranges from Ca-SO₄ to Ca-Mg-HCO₃, to Ca-Mg-HCO₃-Na-Cl-SO₄ at Sa Masa, where a seawater component is likely. The heavy metals in solution appear controlled by the solubilities of specific minerals, namely barite for Ba, hydrozincite for Zn, and cerussite for Pb; as a consequence, Zn contents in solution are much higher than Pb, although the total bulk contents of the two metals in soils are similar.

References

- Bacchetta G., Cao A., Cappai G., Carucci A., Casti M., Fercia M.L., Lonis R., Mola F., 2012. A field experiment on the use of *Pistacia lentiscus* L. and *Scrophularia canina* L. subsp. *bicolor* (Sibth. et Sm.) Greuter for the phytoremediation of abandoned mining areas. *Plant Biosystems*, 146: 1054-1063.
- Barbafieri M., Dadea C., Tassi E., Bretzel F., Fanfani L., 2011. Uptake of Heavy Metals by Native Species Growing in a Mining Area in Sardinia, Italy: Discovering Native Flora for Phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 13 (10): 985-997.
- Bechstädt T., Boni M., 1994 (Eds.). Sedimentological, stratigraphical and ore deposits field guide of the autochthonous Cambro–Ordovician of southwestern Sardinia. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia*, Servizio Geologico Nazionale, 48:155-184.
- Beesley L., Moreno-Jimenez E., Clemente R., Lepp N., Dickinson N., 2010. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environmental Pollution*, 158: 155-160.
- Boni M., Costabile S., De Vivo B., Gasparrini M., 1999. Potential environmental hazard in the mining district of southern Iglesiente (SW Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 67: 417-430.
- Cattani I., Fragoulis G., Boccelli R., Capri E., 2006. Copper bioavailability in the rhizosphere of maize (*Zea mays* L.) grown in two Italian soils. *Chemosphere*, 64: 1972-1979.
- Cui J., Zang S. , Zhai D., Wu B., 2014. Potential ecological risk of heavy metals and metalloid in the sediments of Wuyuer River basin, Heilongjiang Province, China. *Ecotoxicology*, January: 1-12.
- De Siervi M., Iorio A.F., Chagas, C.I. 2004. Concentración total de Ni, Cr, Pb y Cd en suelos de la Cuenca del Arroyo Morales, Buenos Aires. XIX Congreso Argentino de la Ciencia del Suelo, Paraná, Entre Rios, en CD: 10pp.
- Di Bonito M., Breward N., Crout N., Smith B., Young S., 2008. Overview of Selected Soil Pore Water Extraction Methods for the Determination of Potentially Toxic Elements in Contaminated

Impelliteri C.A., Saxe J.K., Cochran M., Janssen G., Allen H.E., 2003. Predicting the bioavailability of copper and zinc in soils: Modeling the portioning of potentially bioavailable copper and zinc from soil solid to soil solution. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(6): 1380-1386.

Li M., Zang S. , Xiao H., Wu C., 2014. Speciation and distribution characteristics of heavy metals and pollution assessments in the sediments of Nashina Lake, Heilongjiang, China. *Ecotoxicology*, January: 1-8.

Luo Y., Qiao X., Song J., Christie P., Wong M., 2003. Use of a multi-layer column device for study on leachability of nitrate in sludge-amended soils. *Chemosphere*, 52: 1483-1488.

Meers E., Du Laing G., Unamuno V., Ruttens A., Vangronsveld J., Tack F.M.G., Verloo M.G., 2007. Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols. *Geoderma*, 141: 247-259.

Nkongolo K.K., Spiers G., Beckett P., Narendrula R., Theriault G., Tran A., Kalubi K.N., 2013. Long-term effects of liming on soil chemistry in stable and eroded upland areas in a mining region. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 224: art. 1618.

Sneddon I.R., Orueetxebarria M., Hodson M., Schofield P.F., Valsami-Jones E., 2006. Use of bone-meal amendments to immobilize Pb, Zn and Cd in soil: a leaching column study. *Environmental Pollution*, 144: 816-825.

Soils: Operational and Technical Aspects. *Environmental Geochemistry Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*: 213-249.

Tye A.M., Young S.D., Crout N.M.J., Zhang H., Preston S., Barbosa-Jefferson V.L., Davison W., McGrath S.P., Paton G.I., Kilham K., Resende L., 2003. Predicting the activity of Cd^{2+} and Zn^{2+} in soil pore water from the radio-labile metal fraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(3): 375-385.

Vázquez S., Moreno E., Carpena R.O., 2008. Bioavailability of metals and As from acidified multicontaminated soils: use of white lupin to validate several extraction methods. *Environmental Geochemistry and Health*, 30: 193-198.

Vig K., Megharaj M., Sethunathan N., Naidu R., 2003. Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: A review. *Advances in Environmental Research*, 8(1): 121-135.

Wolt J., 1994. 'Soil Solution Chemistry: Applications to Environmental Science and Agriculture.' John Wiley & Sons, New York.

CHAPTER 7

Proposal of comparison between DTPA extraction and a simple screening method for an evaluation of Heavy Metals mobility in soils of contaminated sites

7.1 Introduction

It is now an established concept in environmental studies that, for the correct assessment of the actual hazard associated with the presence of a contaminant in soils, determination of its bulk content is not enough, but it is necessary to know what fraction of it is likely to be transferred to the biosphere, i.e. taken up by living organisms (Barbafieri et al., 2011; Chopin et al., 2007). This concept is expressed by a rather elusive parameter known as bioavailability (Clemente et al., 2008; Nolan et al., 2003). A full definition of this parameter is in fact possible only empirically, and is valid only for the specific system under consideration. The most widespread practice is to achieve an operational definition of bioavailability, assuming that it is closely related to the relative mobility of the contaminant from the considered matrix (Environment Agency, 2004; Mulligan and Yong, 2004). Mobility is in turn estimated through one or more chemical tests assumed to approximate the behaviour of the contaminant in the natural system. The most complete approach involves multistep tests known as sequential extraction protocols (SEP); these however are typically complex, time-consuming, and often plagued by inherent problems that may make the results controversial (e.g., Labanowski et al., 2008). Therefore, single-step extractions may be more convenient for practical purposes (Young et al., 2000; Özbek et al., 2014). Italian regulations (GURI, 1999) in fact define a bioavailability index for plants of heavy metals in soils through a single step extraction (Lindsay and Norvell 1978; Barbafieri et al., 1996). On the other hand, Pinto et al. (2010) recently proposed a quick mobility test for heavy metals in soils based on a different protocol. The advantage of this last method is that it can be carried out in the field, and that requires short times (ideally less than ten minutes); therefore it may be useful for field screening of a large number of samples, to identify those that deserve more detailed laboratory analyses. In their original paper, Pinto et al. (2010) compared the results of that test with those of SEP conducted on the same samples, finding an overall satisfying agreement. In this communication, we compare the results of Pinto et al.'s test with those of the above mentioned official Italian extraction method for definition of heavy metal bioavailability index. The comparison is conducted on a set of soil samples from the Iglesiente mining district in southwestern Sardinia.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Study site

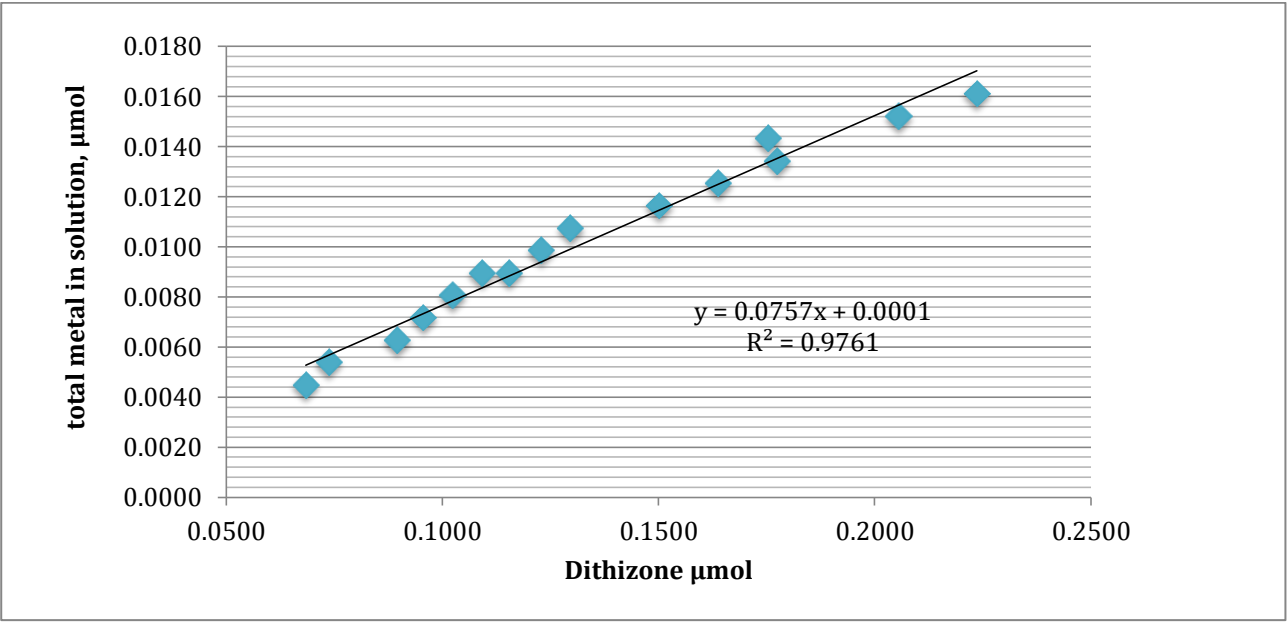
The soil samples studied in this project were collected from representative sites of an area interested up to the 1990s by centuries of mining activity, characterised by a high geochemical background for Zn, Pb, and other metals (Bechstädt et al., 1994; Boni et al., 1999). The four sites include: a mining flotation waste basin (P3, Campo Pisano), where revegetation tests were conducted (Bacchetta et al., 2012; see Chapter 4); a natural soil developed in an urban area near the town of Iglesias (P7); a natural soil of a rural area in the hills between Iglesias and Gonnese towns (P6); and a swampy site (P9, at Sa Masa), that collects waters and pollutants from the entire watershed of S. Giorgio river. The soils are developed on a substrate mainly composed of Cambrian limestones and dolostones; therefore, calcite and dolomite are common constituents. Quartz is ubiquitous; at the P3 site, where the substrate is not a natural rock, but industrial tailing wastes, gypsum is abundant. The soil pH is circumneutral to alkaline (7-8; see Chapters 4 and 5 for more details).

7.2.2 Determination of total and mobile contents of Heavy Metals

The total heavy metal contents of soil samples were determined after digestion in microwave system (Milestone Ethos 1 oven) with an $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4/\text{HF}$ (5:2:1 v/v) mixture, as proposed by Brunori et al. (2005), and analysing the obtained solutions by an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES Analyzer, ARL Fisons 3520B). The extractable metal fraction of soil samples was estimated through two different single-step methods: the DTPA solution, and a buffer solution titrated by a solution of Dithizone (DZ). The first protocol (GURI) is generally recommended for alkaline calcareous soils (EDTA is suggested for acid soils), to exclude the effects of carbonate dissolution. The ground soil sample (20 g) was stirred with 40 ml of an extractant mixture of diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA)- CaCl_2 -triethanolamine (TEA), buffered at pH 7.3 (Lindsay and Norvell 1978; Leita et al., 1999); the solutions obtained were filtered and analysed by ICP-OES. The second method provides the possibility of directly determining the “mobile” content of Zn, Cu, Pb and Cd, which are among the most representative contaminants in highly mineralised soils (Pinto et al., 2010). A solution of trisodium citrate and hydroxylamine hydrochloride buffered at pH 9.3 was used as extractant with 0.5 g of ground soil sample and, after agitation and filtration, the aqueous solution was titrated with DZ in toluene [$\approx 2 \times 10^{-5} \text{M}$] till the colour of the organic phase changed from pink to grey. The principle of the method is that the DZ titrant solution builds complexes with Zn, Pb, Cd and Cu; the total amount (in mmol/kg) of these four metals is calculated from the quantity of DZ solution used to complete

the titration, by comparison (Figs. 1, 2, 3, 4, Appendix A) with a calibration line (Fig. 7.a) obtained by titration of various aliquots of a standard solution (1 mg/L of Zn, Pb, Cd and Cu; 1:1:1:1 v/v). For each site studied, the mobile content was determined by DZ test for each soil horizon (as defined in Chapter 1.5.1), in duplicate extractions for two different times of agitation (5 min and 60 min), thus obtaining four measurements for each soil sample. More details of these two methods for the evaluation of heavy metals mobility (DZ and DTPA) are reported in Chapter 1.5.1 ('Test veloce di mobilità' and 'Indice di disponibilità per le piante di metalli pesanti').

Fig.7.a. Standard calibration curve.



7.3 Results and discussion

Table 7.a. reports the total metal contents of the studied samples, and the results of the two tests (for DZ, the average value of the four titrations for each sample); to compare the total contents and the results of DTPA extraction with the mobile fraction estimated by the DZ method (that gives the cumulate sum of the four metals), in Table 7.a. is reported, for soils and DTPA extraction, also the sum (in mmol/Kg) of all metals. From inspection of Table 7.a., it appears the anomaly of sample C30, that has the highest total metal content, and gives also the highest extracted amount by the DZ method, but the lowest with the DTPA method. This sample comes from a peculiar, thin (ca. 8 cm) horizon (see Chapter 3), overlain by a very organic matter-rich horizon (C29). While we don't have a satisfying explanation for its anomalous behavior, we have excluded this sample from the

following comparison of the two methods. This comparison is shown in the graph of Fig. 7.a, indicating a fairly good correlation between the two different methods of heavy metal extraction ($R^2=0.93$). The amounts extracted with the DZ method are systematically higher (roughly double for most samples, but three to ten times higher for others) than those determined with the DTPA extraction, i.e. the solution used for the extraction step in the DZ method (trisodium citrate/hydroxylamine hydrochloride) is more effective, at least with this type of soils, than that used in the DTPA method. In the graph of Fig. 7.b the 'mobile' fractions as defined by the two extraction methods are compared with the total metal contents in soils. We can see a good degree of correlation ($R^2=0.97$) with the DZ mobile fraction, including sample C30; the DTPA mobile fraction also show a significant ($R^2=0.92$) correlation with the total content, if sample C30 is excluded.

Table.7.a. Total and mobile content of heavy metals (Zn, Pb, Cd, Cu).

Pedon	Horizon	Sample	TOTAL HM (mg/Kg)				HM EXTRACTION WITH DTPA (mg/Kg)				Total HM (mmol/Kg)	HM with DZ (mmol/Kg)	HM with DTPA (mmol/Kg)
			Cu	Zn	Pb	Cd	Cu	Zn	Pb	Cd	Zn+Pb+Cu+Cd	Zn+Pb+Cu+Cd	Zn+Pb+Cu+Cd
P3 (plot 9)	[^] Ap1	C 8	54	9360	1760	54	1.4	491	52	9.4	153.0	17	7.9
	[^] Ap2	C 9	51	8327	1566	54	1.2	452	31.5	9.6	136.2	17	7.2
P6 - Pozzo S.Barbara	A	C 18	37	4680	1360	30	3.1	467	88.2	14.7	79.0	14	7.7
	Bw	C 19	31	5244	1453	30	2.4	465	74.7	13.9	88.0	13	7.6
P7 - Su Puzzu Becciu	A1	C 21	172	9225	4054	88	14.2	390	506.4	32.7	164.1	17	8.9
	A2	C 22	171	8659	4050	78	18.5	364	502	29.7	155.4	16	8.5
P9 - Sa Masa	Oa	C 29	177	82256	8726	137	1.2	1388	54.2	41	1304.0	253	21.9
	A	C 30	330	220946	37616	265	0.9	147	12.9	1.8	3568.0	791	2.3
	2C1	C 31	72	22400	4300	153	8.2	692	83	5.5	365.8	38	11.2
	3C2	C 32	49	18805	3401	89	6.0	624	238.4	4.8	305.6	51	10.8
	4C3	C 33	45	13792	3398	70	14.1	491	462.2	3.7	228.6	16	10.0
	5C4	C 34	45	17122	2335	92	18.5	563	282.2	3.6	274.6	16	10.3
	6C5	C 35	83	35173	5927	146	0.6	534	314.5	6	569.1	17	9.7

Fig.7.a. Correlation of DTPA and DZ mobile fractions.

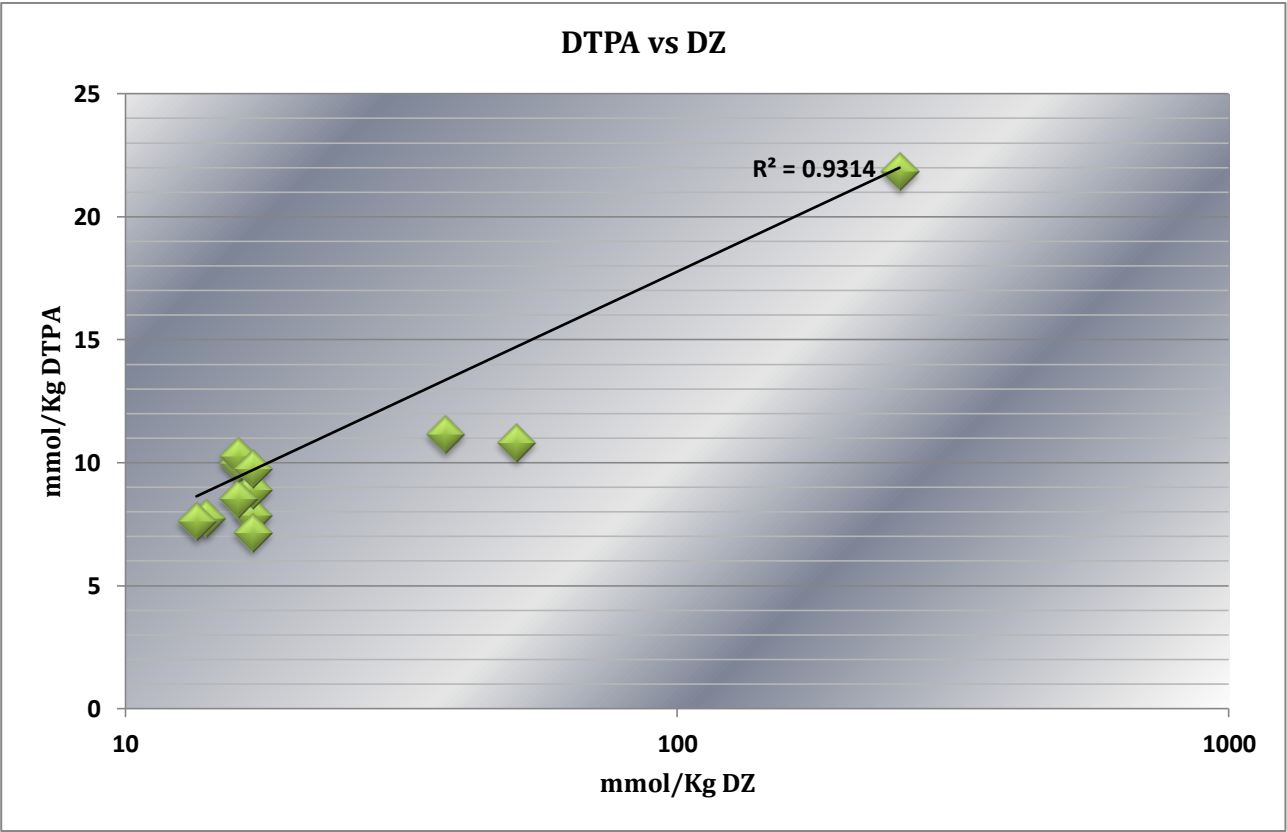
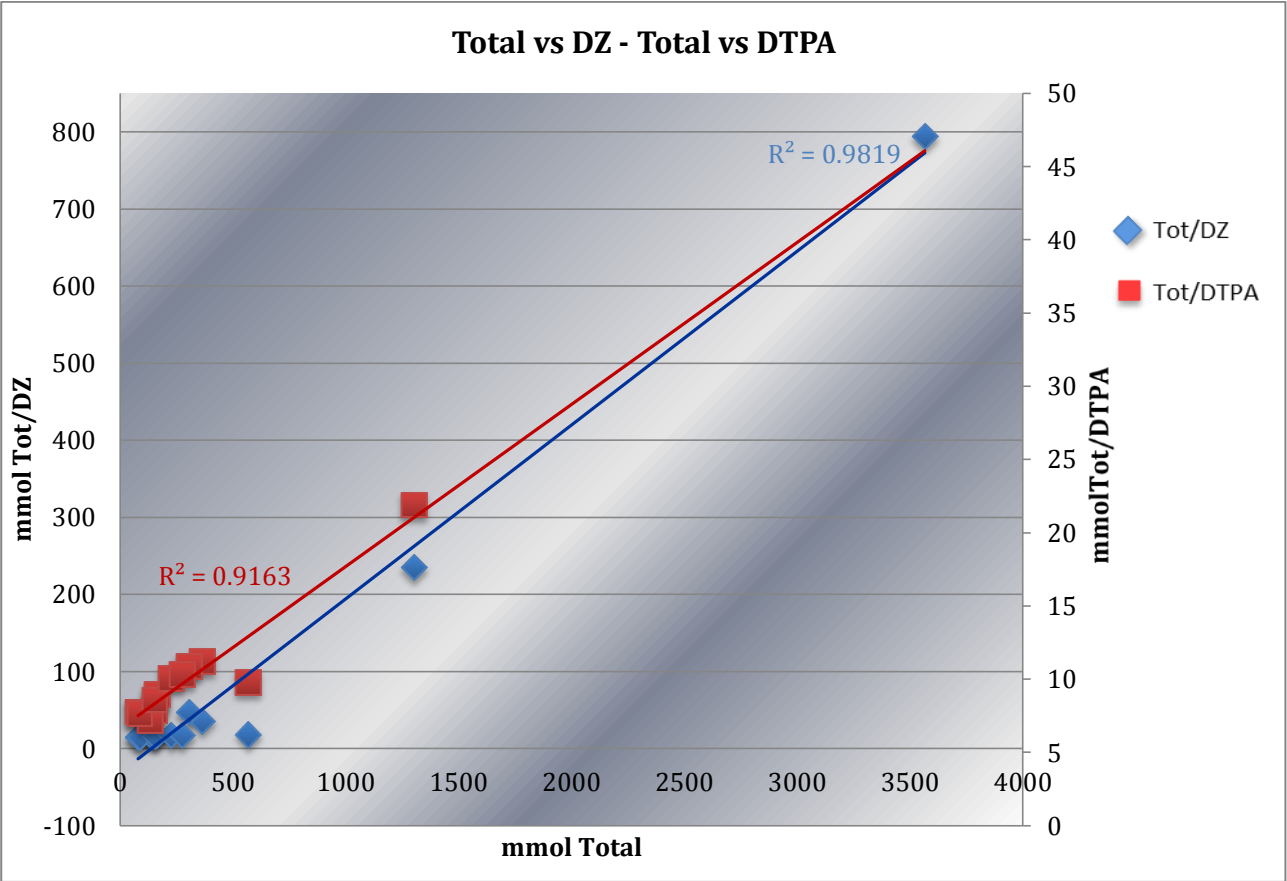


Fig.7.b. Correlation of DZ and DTPA mobile contents vs Total contents in the soils.



7.4 Conclusions

Two different chemical methods (the official Italian method of DTPA extraction, and extraction with sodium citrate/hydroxylamine hydrochloride, followed by Dithizone, DZ, titration) to evaluate the available fraction of heavy metals in soil were applied to soils from southwestern Sardinia. For these samples, characterized by a carbonate substrate and an alkaline pH, the results of the two tests show a good correlation, except for a single sample that shows anomalously low DTPA extraction. The DZ method shows systematically higher values than DTPA. The fractions extracted with both methods show a good correlation also with total metal contents in soils (excluding, for DTPA, the 'anomalous' sample). From a practical point of view, the fast test with DZ titration can be reliably used in the field for a quick screening of soil samples, to be further characterised in the laboratory.

References

- Bacchetta G., Cao A., Cappai G., Carucci A., Casti M., Fercia M.L., Lonis R., Mola F., 2012. A field experiment on the use of *Pistacia lentiscus* L. and *Scrophularia canina* L. subsp. *bicolor* (Sibth. et Sm.) Greuter for the phytoremediation of abandoned mining areas. *Plant Biosystems*, 146: 1054-1063.
- Barbafieri M., Lubrano L., Petruzzelli G., 1996. Characterization of pollution in sites contaminated by heavy metals: A proposal. *Annali di Chimica*, 86: 585-594.
- Bechstädt T., Boni M., 1994 (Eds.). Sedimentological, stratigraphical and ore deposits field guide of the autochthonous Cambro–Ordovician of southwestern Sardinia. *Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia, Servizio Geologico Nazionale*, 48:155-184.
- Boni M., Costabile S., De Vivo B., Gasparrini M., 1999. Potential environmental hazard in the mining district of southern Iglesiente (SW Sardinia, Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 67: 417-430.
- Brunori C., Cremisini C., D'Annibale L., Massanisso P., Pinto V., 2005. A kinetic study of trace element leachability from abandoned mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with results from sequential extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381: 1347-1354.

Chopin E.I.B., Alloway B.J., 2007. Distribution and Mobility of Trace Elements in Soils and Vegetation Around the Mining and Smelting Areas of Tharsis, Ríotinto and Huelva, Iberian Pyrite Belt, SW Spain. *Water Air Soil Pollution*, 182: 245-261.

Clemente R., Dickinson N.M., W. Lepp N., 2008. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environmental Pollution*, 155: 254-261.

Environment Agency, 2004. Mobilising nature's armoury: Monitored Natural Attenuation – dealing with pollution using natural processes.

GURI, 1999. Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo, Supplemento ordinario alla Gazzetta Ufficiale n. 248, 21.10.1999 – Serie generale.

Labanowski J., Monna F., Bermond A., Cambier P., Fernandez C., Lamy I., et al., 2008. Kinetic extractions to assess mobilization of Zn, Pb, Cu, and Cd in a metal-contaminated soil: EDTA vs. citrate. *Environmental Pollution*, 152: 693-701.

Leita L., De Nobili M., Mondini C., Muhlbachova G., Marchiol L., Bragato G., Contin M., 1999. Influence of inorganic and organic fertilization on soil microbial biomass, metabolic quotient and heavy metal bioavailability. *Biology and Fertility of Soils*, 28: 371-376.

Lindsay W.L., Norvell W.A., 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. *Soil Science Society of America Journal*, 42: 421-428.

Mulligan C.N., Yong R.N., 2004. Natural attenuation of contaminated soils. *Environment International*, 30: 587-601.

Nolan A.L., McLaughlin M.J., Mason S.D., 2003. Chemical speciation of Zn, Cd, Cu, and Pb in pore waters of agricultural and contaminated soils using Donnan dialysis. *Environmental Sciences Technology*, 37: 90-98.

Özbek K., Cebel N., Ünver I., 2014. Extractability and phytoavailability of cadmium in Cd-rich pedogenic soils. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 38: 70-79.

Pinto V., Chiusolo F., Cremisini C., 2010. Proposal of a simple screening method for a rapid preliminary evaluation of “heavy metals” mobility in soils of contaminated sites. *Soils sediment*, 10: 1115-1122.

Young S.D., Tye A.M., Carstensen A., Resende L., Crout N., 2000. Methods for determining labile cadmium and zinc in soil. *European Journal of Soil Science*, 51: 129-136.

CHAPTER 8

-CONCLUSIONI-

In questo progetto di ricerca si è voluto dare un contributo allo studio dei fenomeni d'impatto ambientale nell'area dell'Iglesiente (Sardegna sud-occidentale), sede di una diffusa anomalia geochemica in Zn e Pb, nonché di importanti mineralizzazioni metallifere sfruttate per secoli. Sono stati investigati i processi di immissione e circolazione dei 'metalli pesanti' nel sistema suolo-soluzioni del suolo-biosfera, analizzando le concentrazioni dei singoli inquinanti in ognuno degli elementi costitutivi dei tre comparti ambientali: suolo, soluzioni interstiziali (*soil pore waters*), e individui della specie *Pistacia lentiscus*, pianta spontanea molto diffusa nella zona e in tutto l'areale mediterraneo, utilizzabile in interventi di rivegetazione. La comprensione di tali processi è stata ricercata attraverso l'elaborazione (confronto, correlazione e modellizzazione) dei dati sperimentali ottenuti dalle analisi delle singole matrici ambientali. Si sottolinea l'elemento di novità rappresentato dallo studio delle soluzioni del suolo: questa matrice ambientale, relativamente poco studiata, è potenzialmente molto significativa per prevedere e modellizzare la mobilità dei contaminanti dal suolo verso la biosfera. Si tratta, per quanto a nostra conoscenza, del primo esempio di questi studi in Sardegna, con pochi precedenti anche a livello nazionale.

L'indagine è stata condotta in nove profili di suolo aperti in tre zone ritenute rappresentative dell'intera area. In linea generale, è emerso che le concentrazioni di Zn, Pb, Cd, Hg e As nei suoli sono nettamente superiori ai limiti di legge previsti in suoli ad uso industriale (D.Lgs. 152/2006 CI); tra i siti investigati, la palude di Sa Masa risulta essere il sito maggiormente contaminato per ognuno dei metalli determinati. Per determinare la frazione 'biodisponibile' dei metalli nei suoli, sono stati utilizzati due test: il metodo di estrazione in soluzione con DTPA, secondo i protocolli ufficiali nazionali, e un metodo basato sulla titolazione con Ditizone (DZ), messo a punto da ricercatori dell'ENEA e validato in questo lavoro. Il primo metodo è eseguibile esclusivamente in laboratorio con l'analisi all'ICP-OES delle soluzioni estratte; il secondo è concepito come screening veloce e speditivo in campo per stabilire in modo qualitativo (replicato quindi in laboratorio per il dato semiquantitativo) quali suoli contengono metalli mobili e quindi biodisponibili, potenzialmente dannosi dal punto di vista ambientale. I risultati di questi due test mostrano una buona correlazione tra loro, con valori sistematicamente maggiori col metodo al DZ rispetto al metodo col DTPA, così come mostrano una buona correlazione con il contenuto totale. I risultati del test con DTPA indicano lo Zn come il metallo più mobile rispetto a Pb, Cd e Cu. La frazione mobile dei metalli, quindi potenzialmente biodisponibile, è modesta (dell'ordine del 10-15%), ma ambientalmente significativa.

Nello specifico, l'investigazione dei punti sugli sterili di miniera a Campo Pisano, sito oggetto di una precedente sperimentazione di rivegetazione col *P.lentiscus*, ha confermato i precedenti dati (stesso ordine di grandezza) del contenuto totale dei metalli nei suoli e nella pianta, a distanza di due anni dalla conclusione della sperimentazione. Il *P.lentiscus* ha dimostrato una notevole resistenza all'alto tenore in metalli con un discreto stato vegetativo e di accrescimento nella parcella trattata semplicemente con compost, ragion per cui può essere considerata una buona specie 'tollerante', utilizzabile per la rivegetazione di aree degradate, inquinate ed inospitali, quindi strumento idoneo per interventi di fitorisanamento mediante fitostabilizzazione. I metalli presenti in concentrazioni significative (ossia superiori ai limiti di rivelabilità delle tecniche analitiche usate) in tutte le parti della pianta analizzate, ovvero radici, fusti e foglie, sono risultati Zn, Pb e Hg. Il contenuto di questi metalli nel *P.lentiscus* è approssimativamente proporzionale a quello nei suoli, così che questa specie dimostra un certo carattere di 'indicatore', anch'esso utile ai fini del fitorisanamento. I coefficienti di accumulo biologico (BAC e BCF) calcolati per ogni singolo metallo, indicano che la strategia di tolleranza di questa pianta è basata sull' 'esclusione', con una bassa traslocazione dalle parti ipogee alle parti epigee ($TF < 1$), con un andamento usuale $[concentrazione\ fusti] > [concentrazione\ foglie]$. Un'interessante eccezione si osserva per il Hg, il cui contenuto nelle foglie è maggiore che nei fusti ($TF > 1$); peraltro, un contributo alla concentrazione del Hg nelle foglie è probabilmente dato dall'assorbimento fogliare dell'elemento (estremamente volatile anche a temperatura ambiente), non direttamente distinguibile da quello assorbito e traslocato dalle radici. E' da sottolineare comunque come in tutti i siti investigati il *P.lentiscus* tolleri, popoli e ricopra questi suoli nonostante il loro elevato contenuto in metalli pesanti, e come rappresenti un valido strumento di stabilizzazione contro la dispersione dei contaminanti da parte di agenti atmosferici erosivi quali pioggia e vento. Questa specie può quindi essere usata per rivegetare zone degradate, normalmente ostili, interessate da contaminazione simile a quella riscontrata nell'Iglesiente, con soluzioni a lungo termine (pianta perenne) di stabilizzazione dei suoli dal punto di vista meccanico grazie al suo apparato radicale, impedendo quindi la dispersione degli inquinanti per dilavamento e trasporto eolico.

Il vettore fondamentale nel veicolare i metalli all'interno del sistema è rappresentato comunque dalle *soil pore waters*, da cui le piante traggono il sostentamento attraverso l'apparato radicale. Infatti gli stessi metalli riscontrati nel lentisco (Zn e Pb) risultano i più abbondanti nella composizione delle soluzioni, rispecchiano la stessa preponderanza dei suoli e riflettono la loro mineralogia, con un approccio all'equilibrio con le fasi solide coesistenti (modellizzazione con il programma PHREEQC). In particolare, i metalli pesanti in soluzione appaiono controllati dalla solubilità di minerali specifici, ossia la barite per il Ba, l'idrozincite per lo Zn e la cerussite per il

Pb; di conseguenza la concentrazione dello Zn in soluzione è molto maggiore rispetto a quella del Pb, sebbene il contenuto totale dei due metalli nei suoli sia simile. Si conferma dunque l'importanza delle soluzioni del suolo come sistema diretto di monitoraggio della mobilità dei metalli pesanti e del loro possibile trasferimento alla biosfera.

CHAPTER 9

-APPENDICE-

Fig. A.1. Contenuto dei metalli mobili (Zn, Pb, Cd, Cu) col test al DZ.

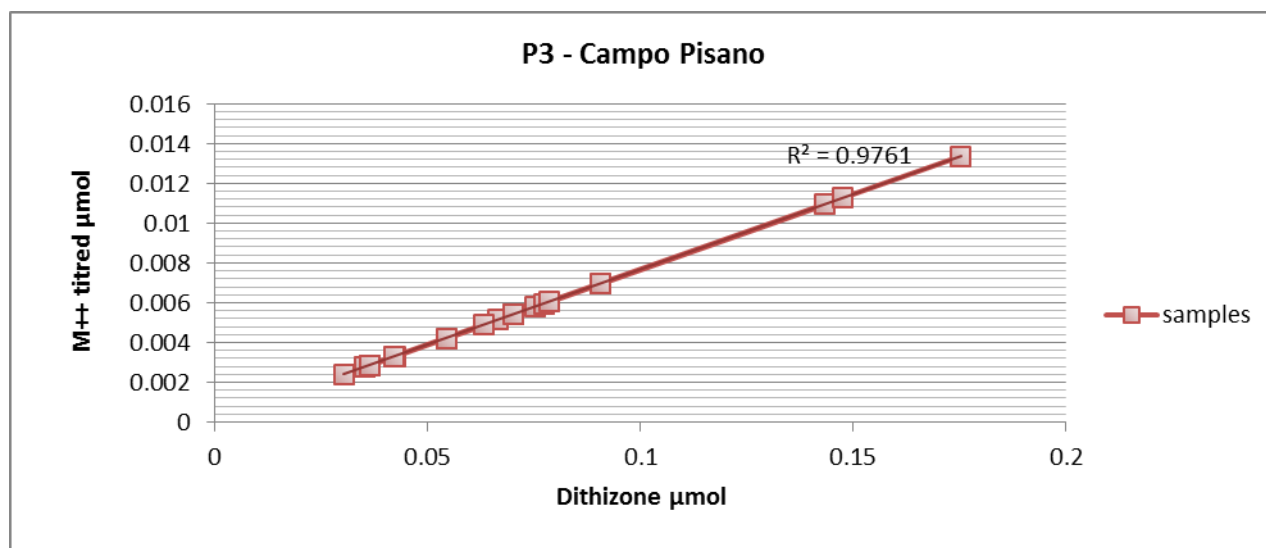


Fig. A.2. Contenuto dei metalli mobili (Zn, Pb, Cd, Cu) col test al DZ.

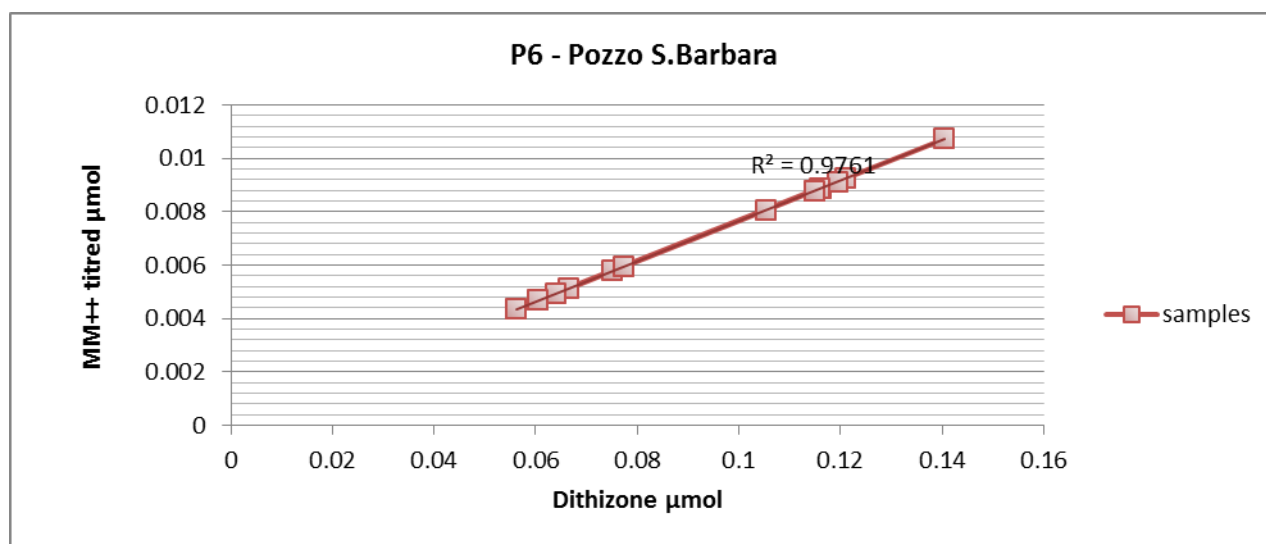


Fig. A.3. Contenuto dei metalli mobili (Zn, Pb, Cd, Cu) col test al DZ.

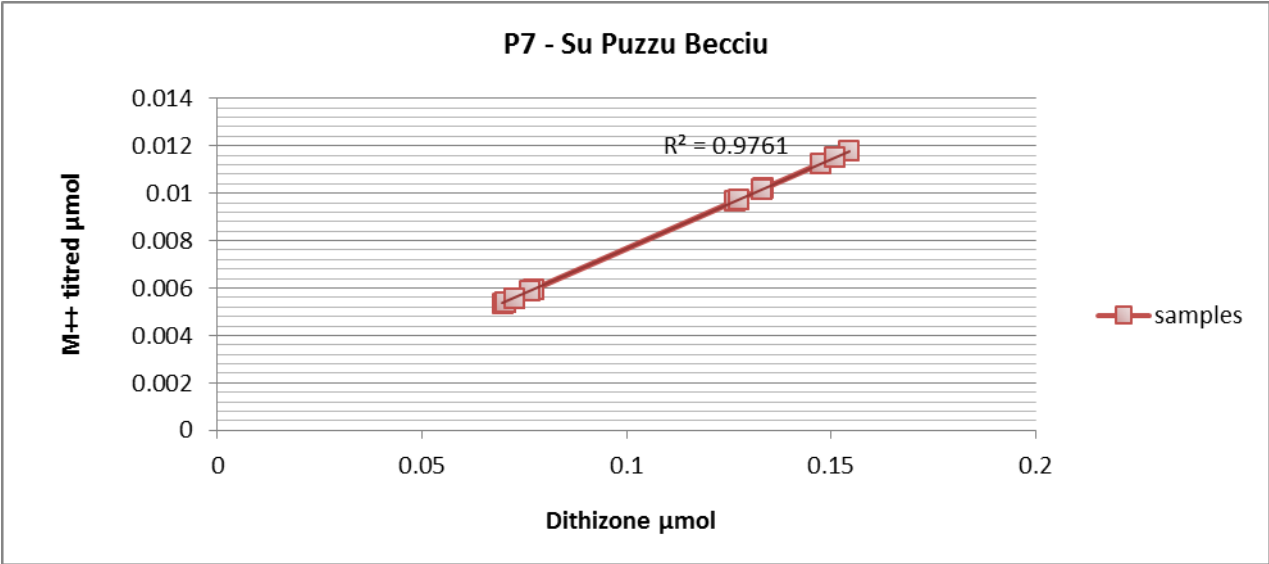
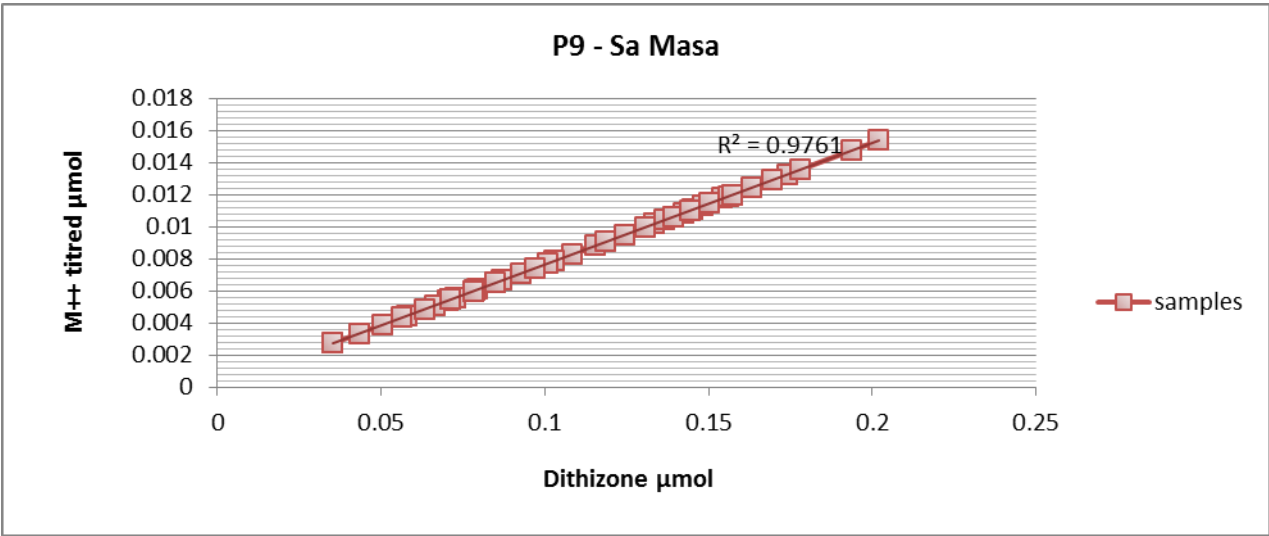


Fig. A.4. Contenuto dei metalli mobili (Zn, Pb, Cd, Cu) col test al DZ.



P1

Fig. A.5. Diffrattogramma dell'orizzonte ^ACm.

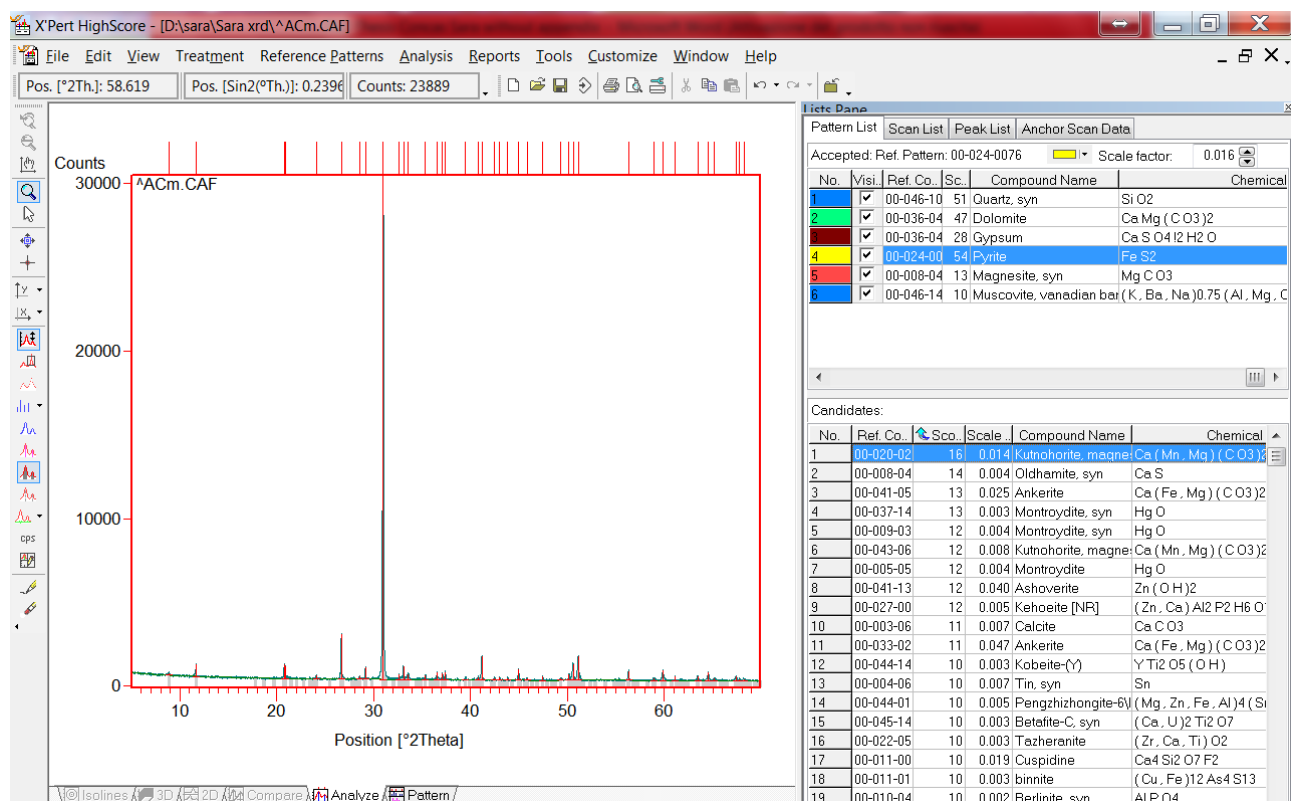


Fig. A.6. Diffrattogramma dell'orizzonte ^AC1.

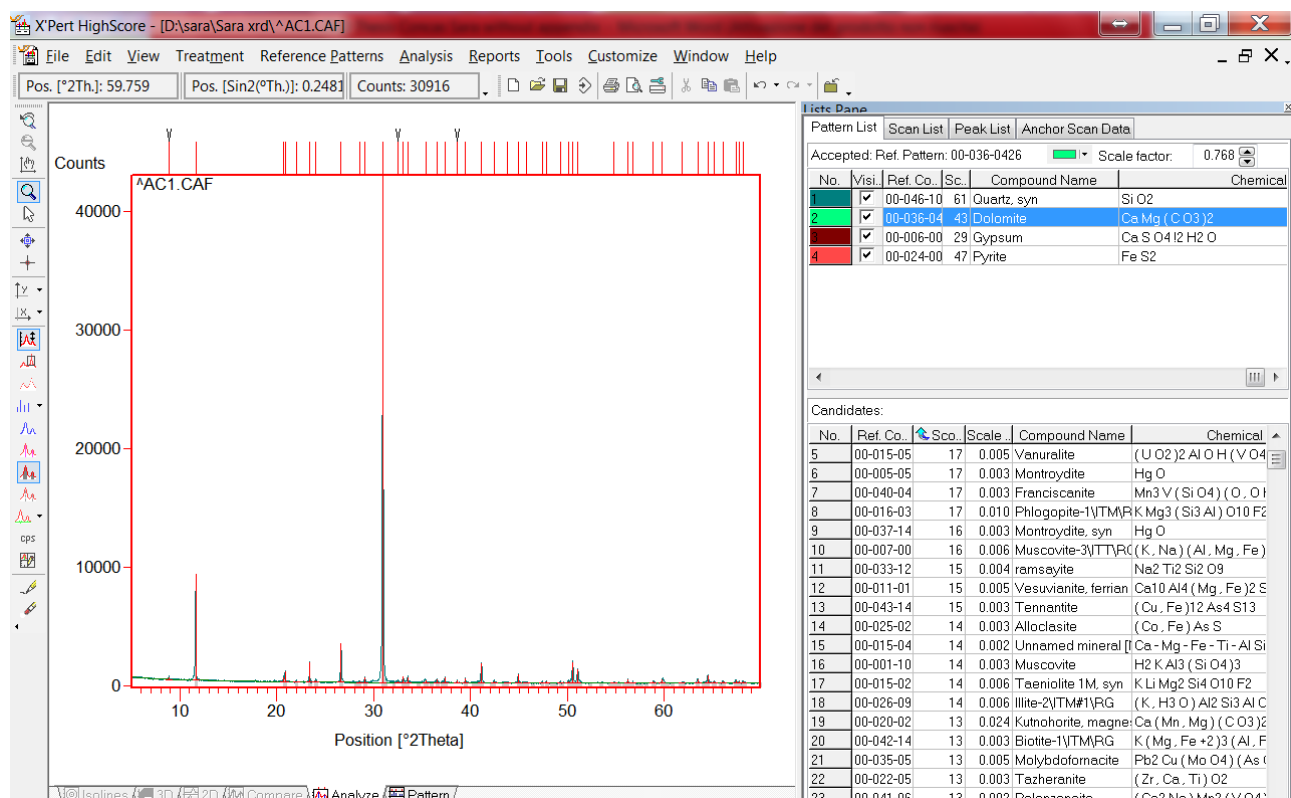


Fig. A.7. Diffrattogramma dell'orizzonte \wedge AC2.

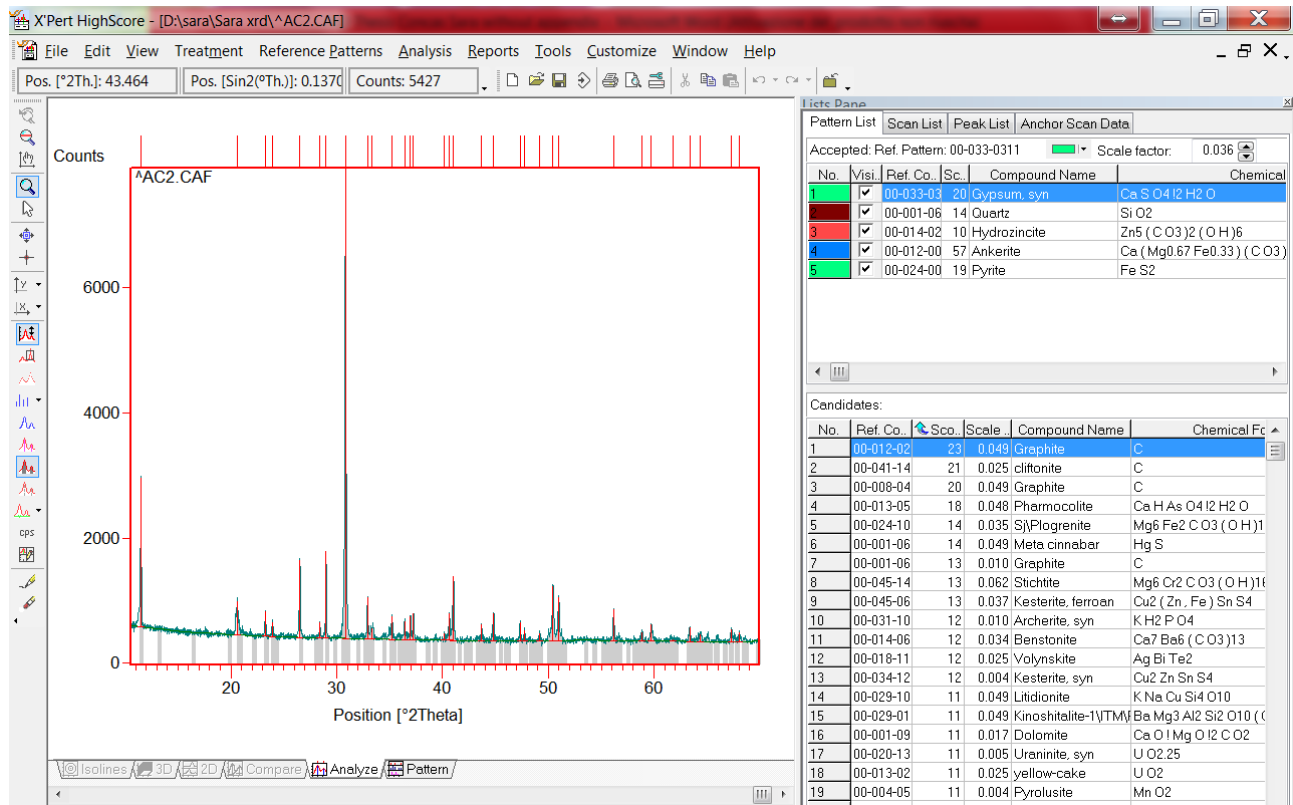
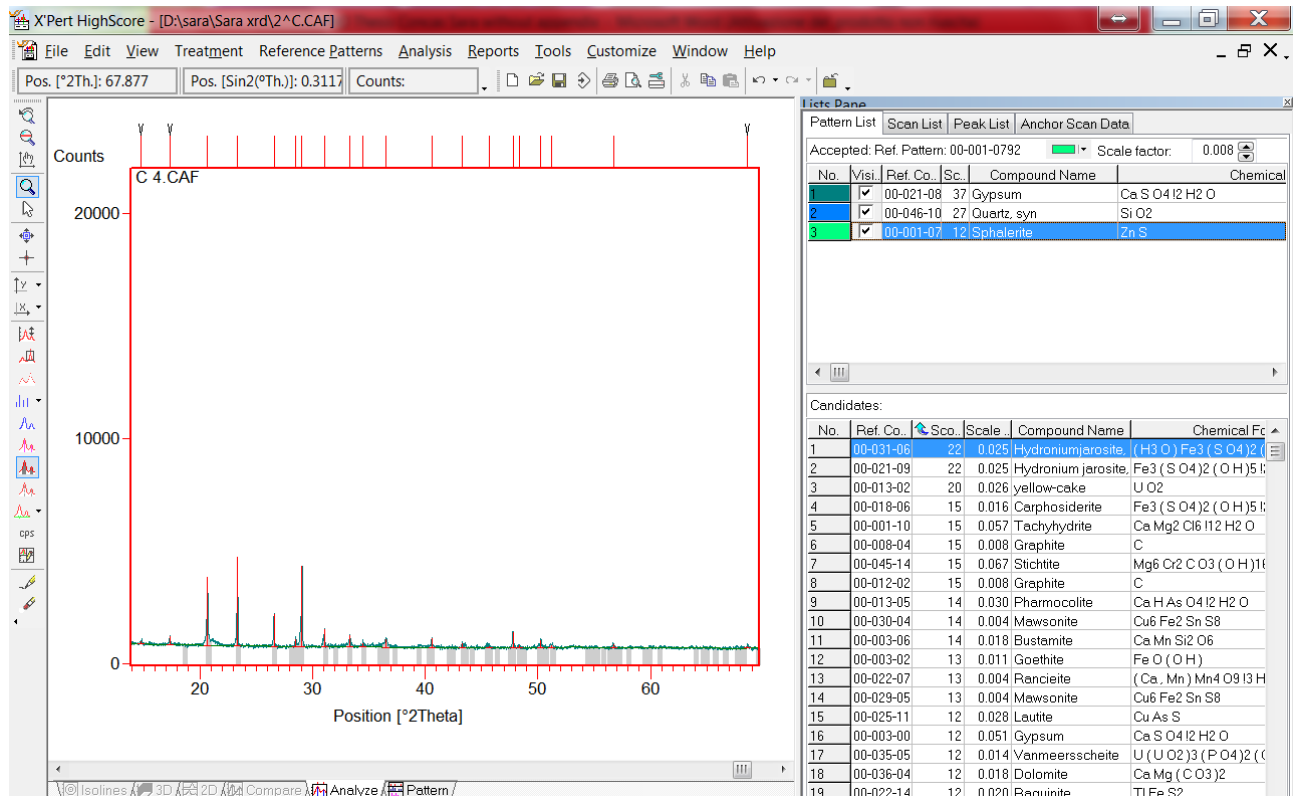


Fig. A.8. Diffrattogramma dell'orizzonte 2^\wedge C.



P2

Fig. A.9. Diffrattogramma dell'orizzonte ^ACm.

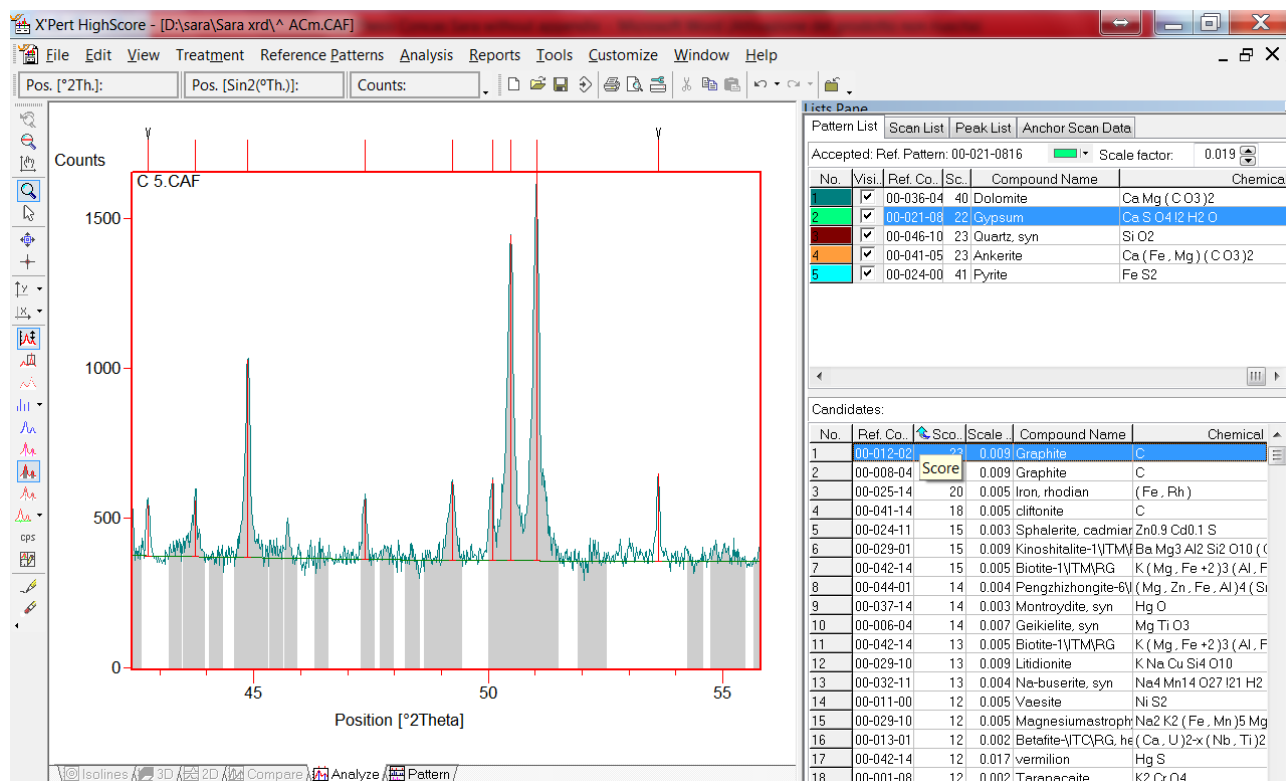


Fig. A.10. Diffrattogramma dell'orizzonte ^AC.

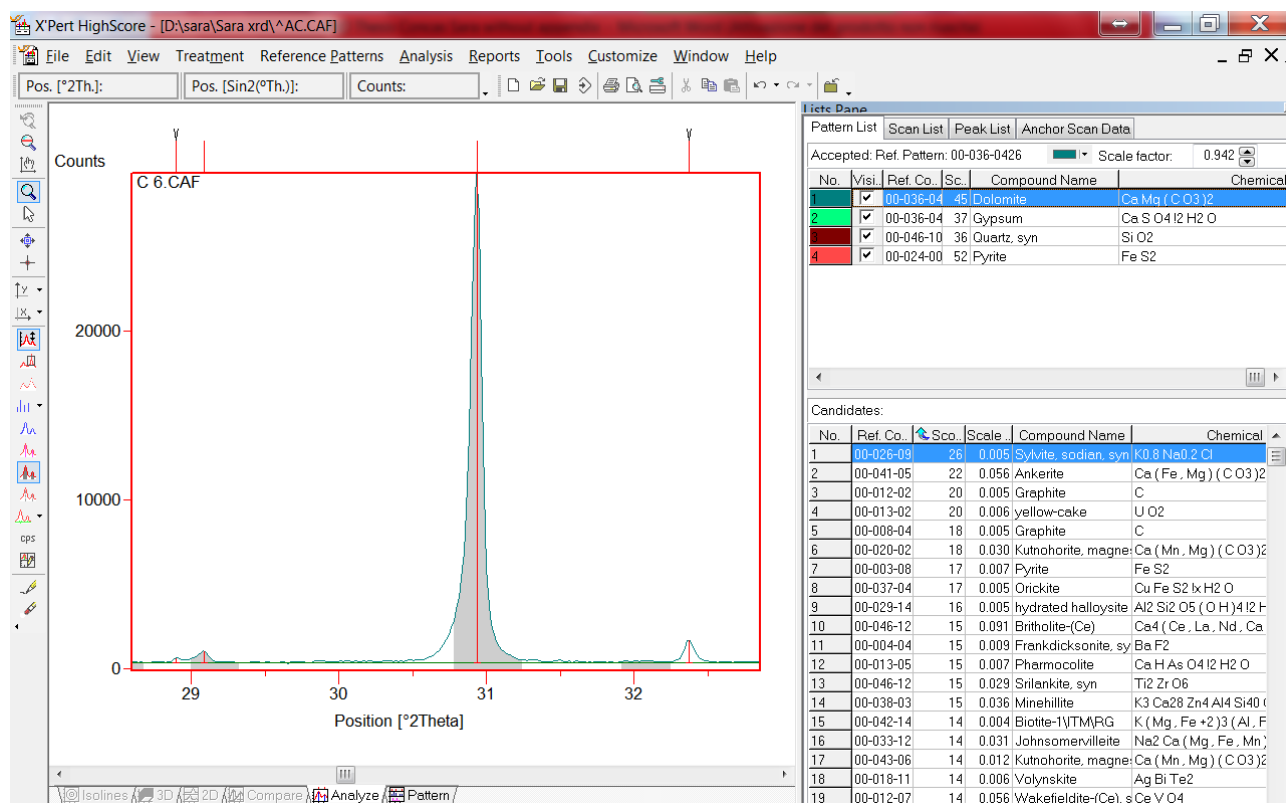
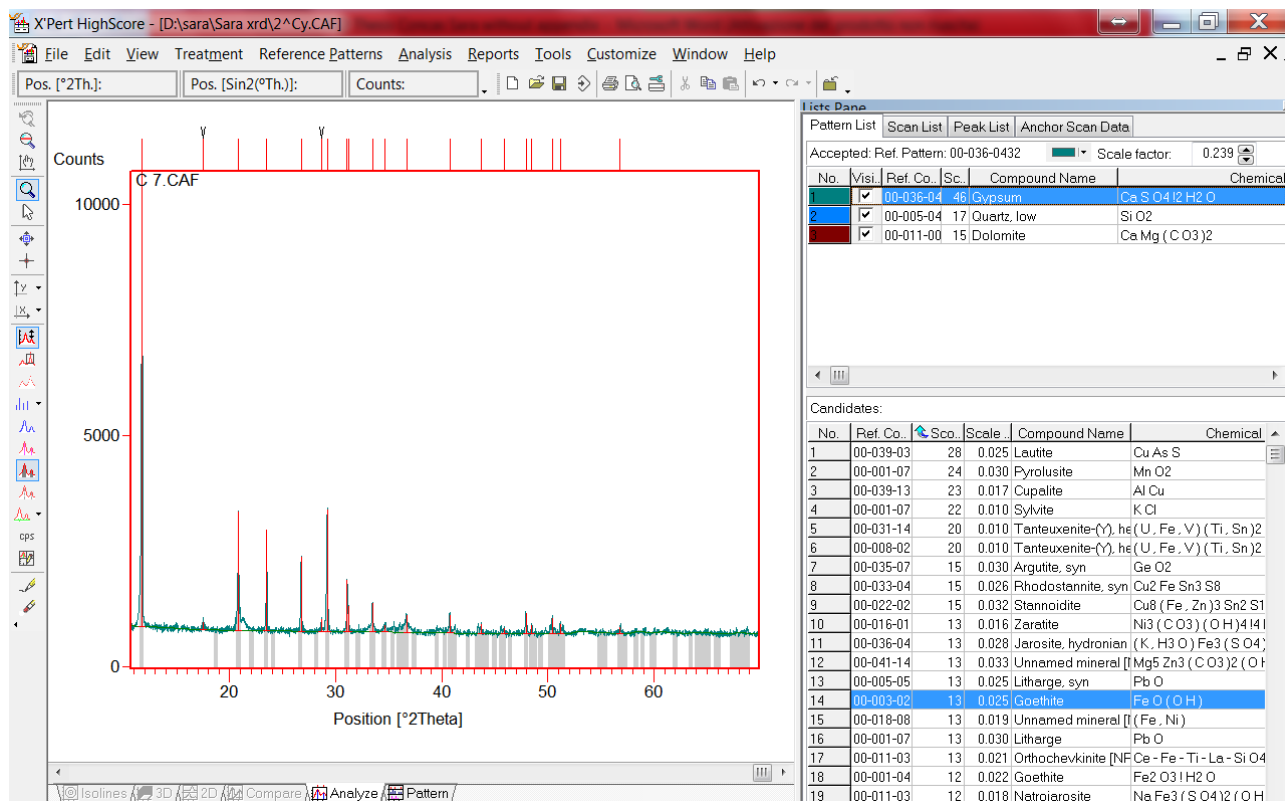


Fig. A.11. Diffrattogramma dell'orizzonte 2[^]Cy.



P3

Fig. A.12. Diffrattogramma dell'orizzonte ^Ap1.

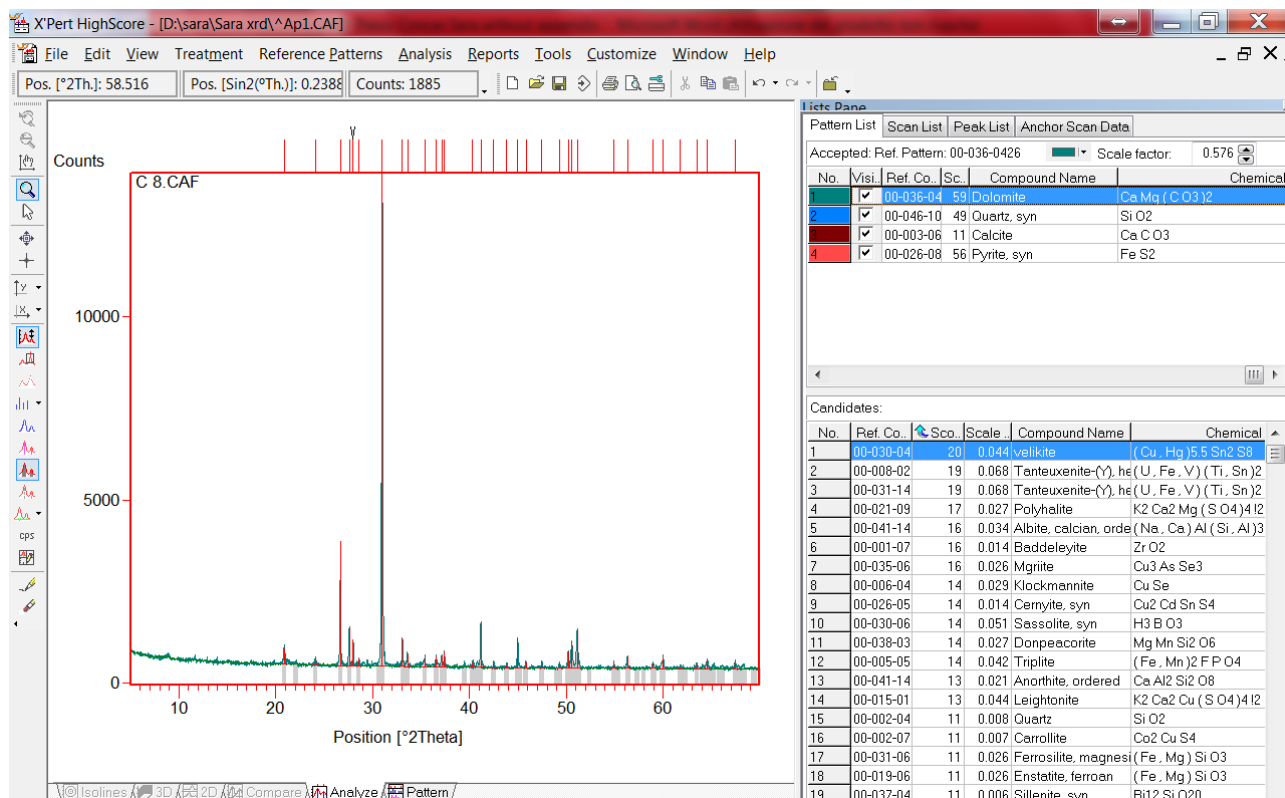


Fig. A.13. Diffrattogramma dell'orizzonte ^Ap2.

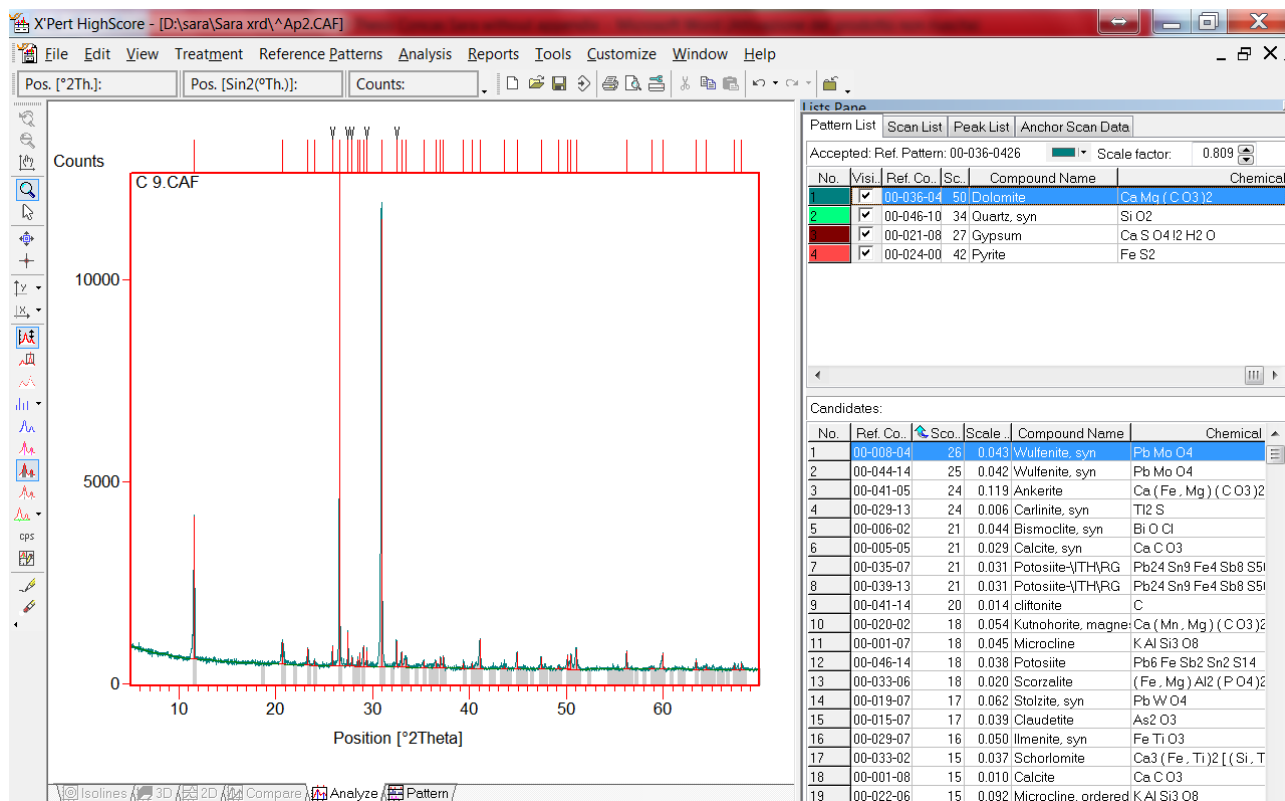
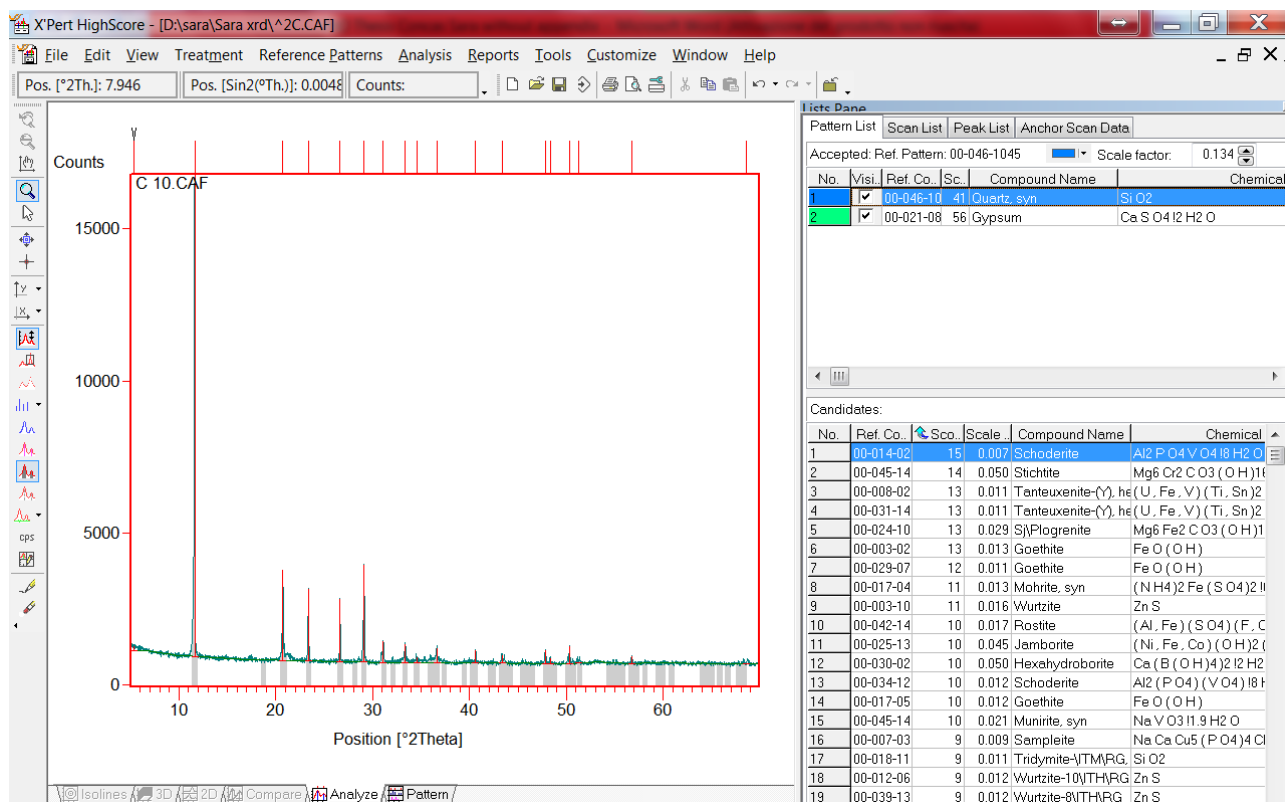


Fig. A.14. Diffrattogramma dell'orizzonte ^2C.



P4

Fig. A.15. Diffrattogramma dell'orizzonte ^Ap1.

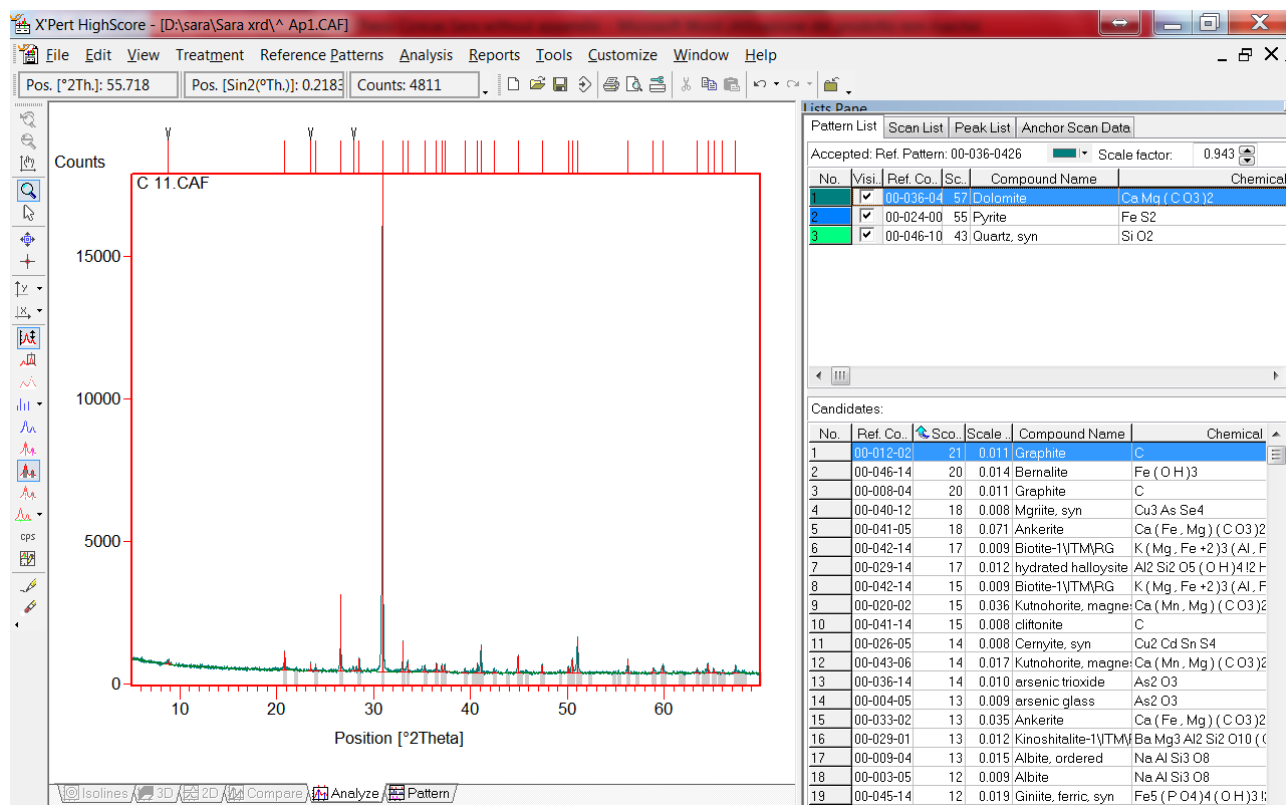


Fig. A.16. Diffrattogramma dell'orizzonte ^Ap2.

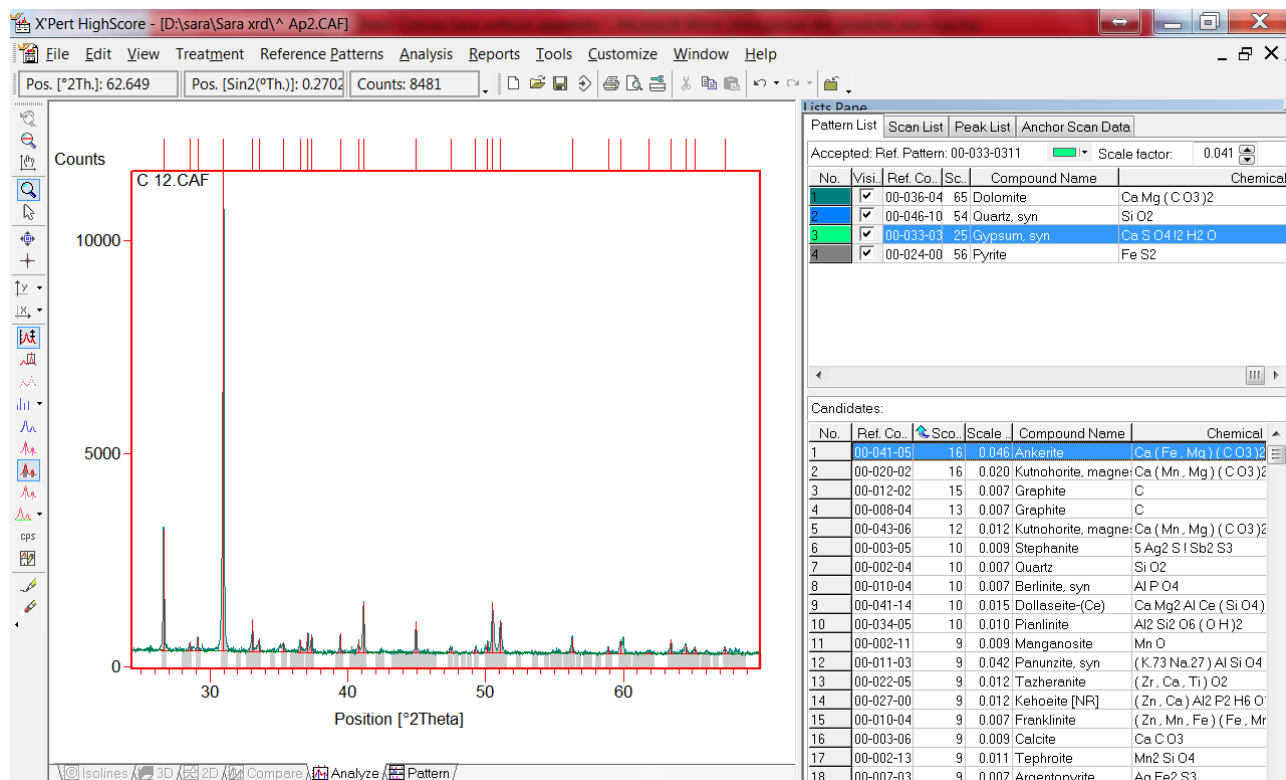
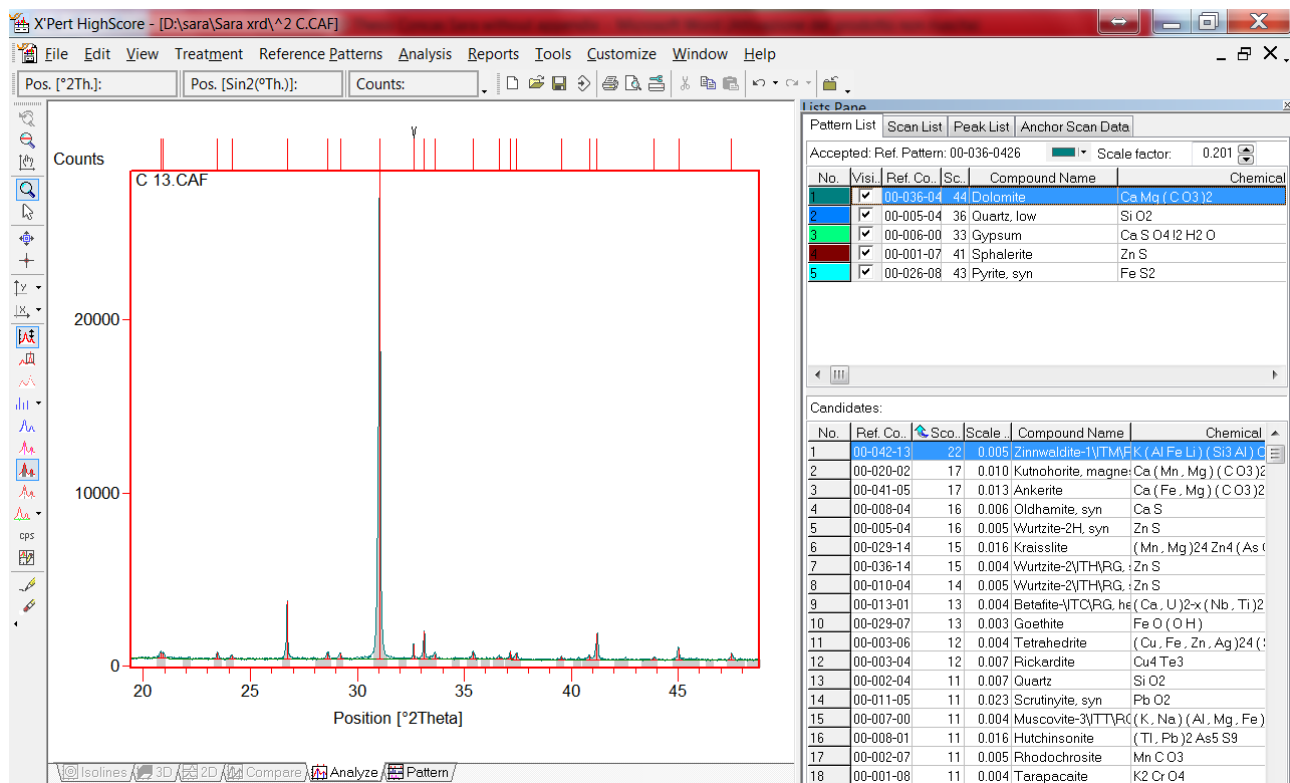


Fig. A.17. Diffrattogramma dell'orizzonte ^2C.



P5

Fig. A.18. Diffrattogramma dell'orizzonte A.

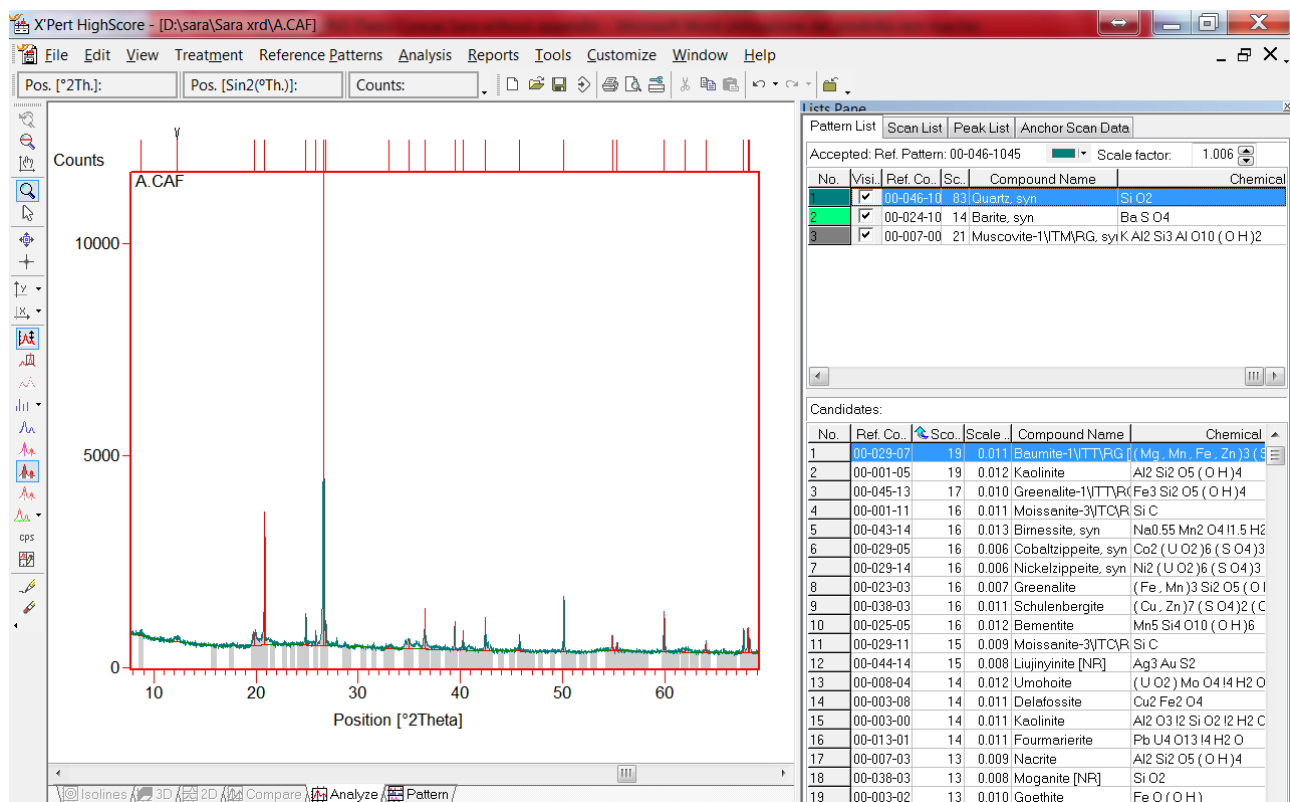


Fig. A.19. Diffrattogramma dell'orizzonte AB.

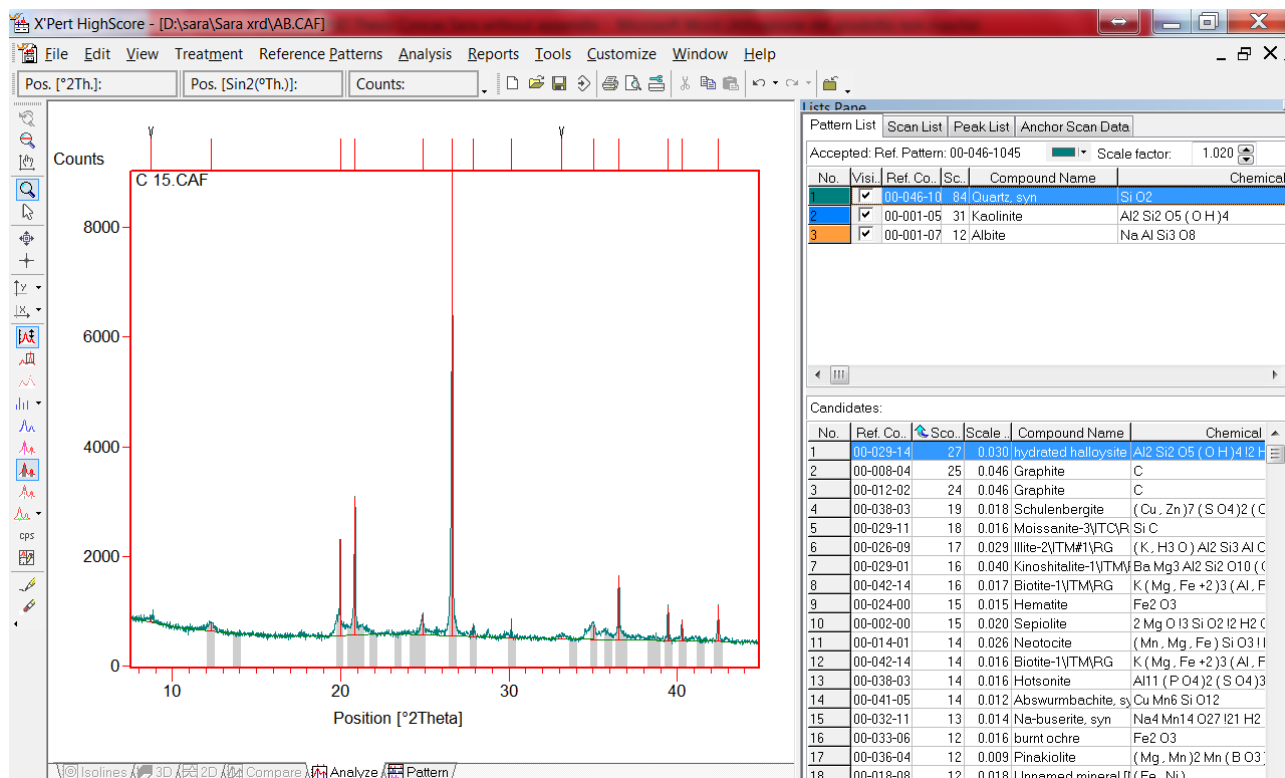


Fig. A.20. Diffrattogramma dell'orizzonte Bw.

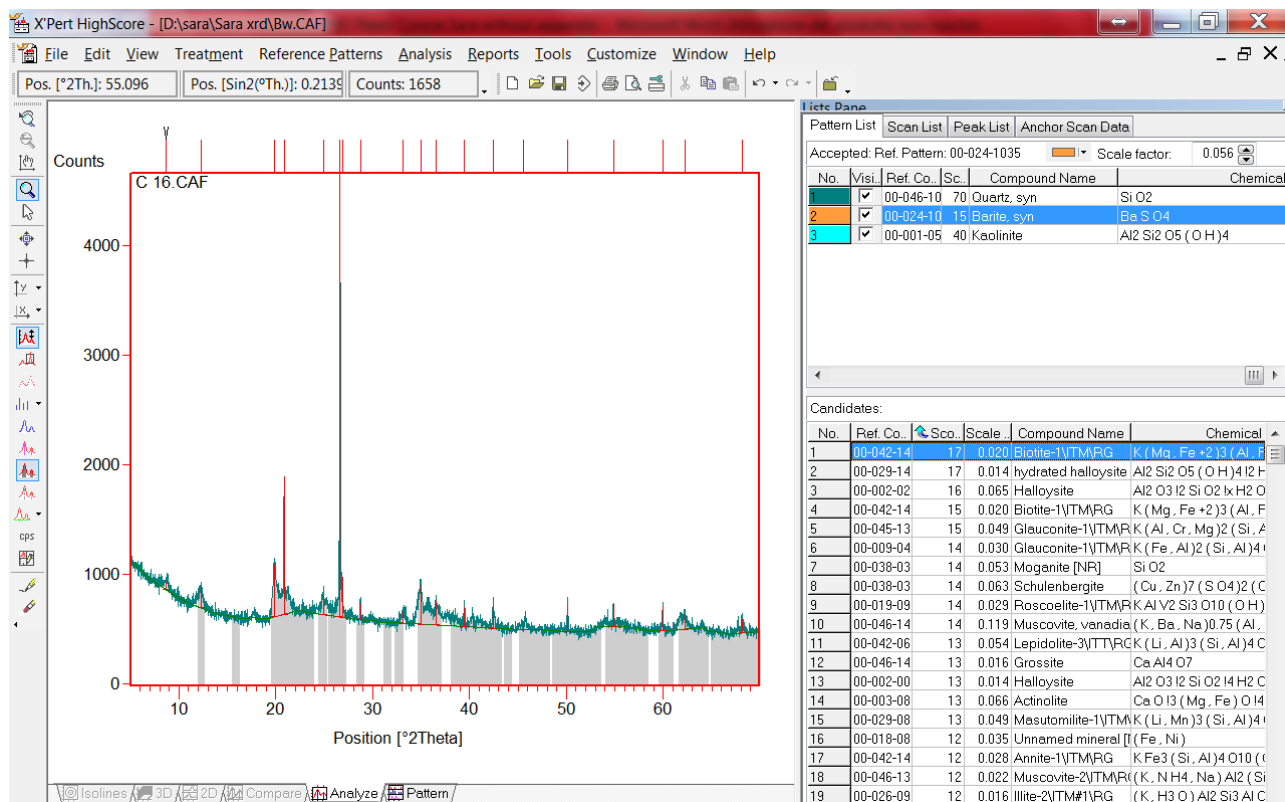
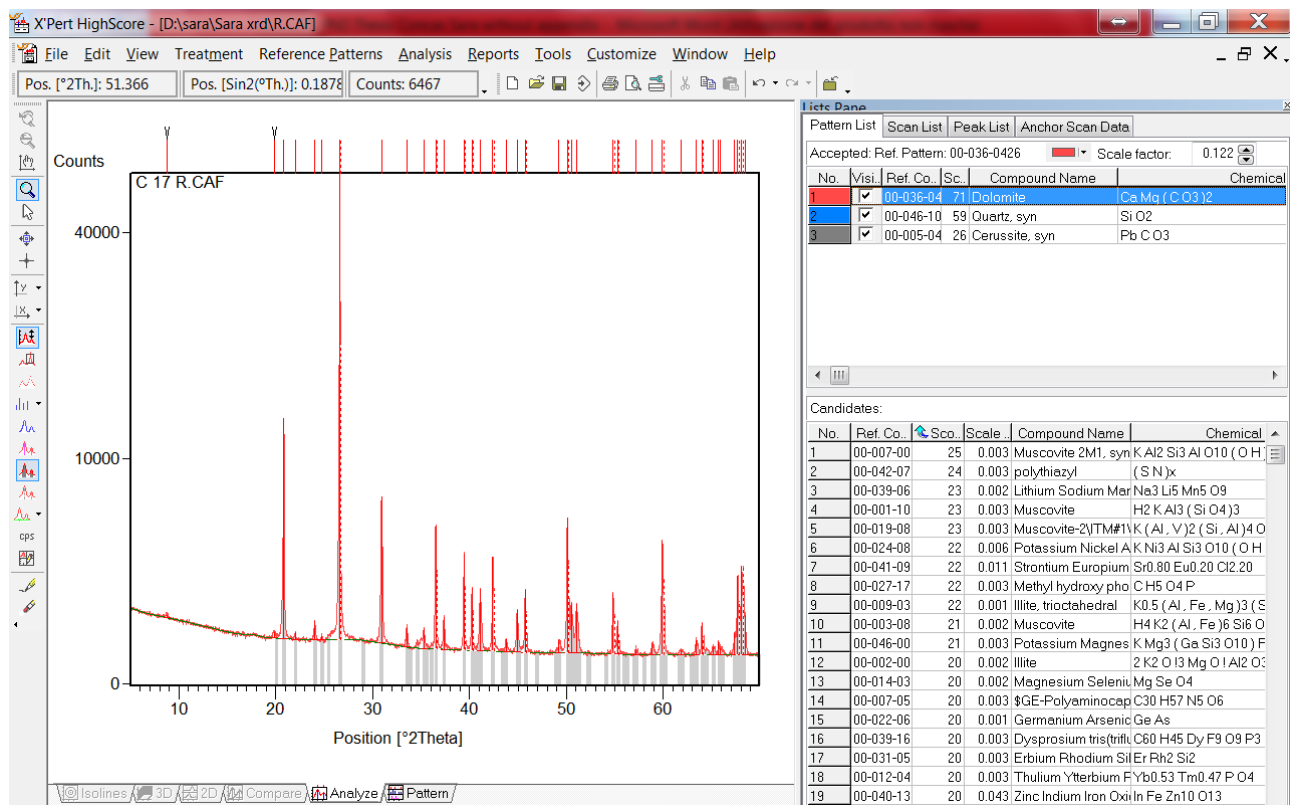


Fig. A.21. Diffrattogramma dell'orizzonte R.



P6

Fig. A.22. Diffrattogramma dell'orizzonte A.

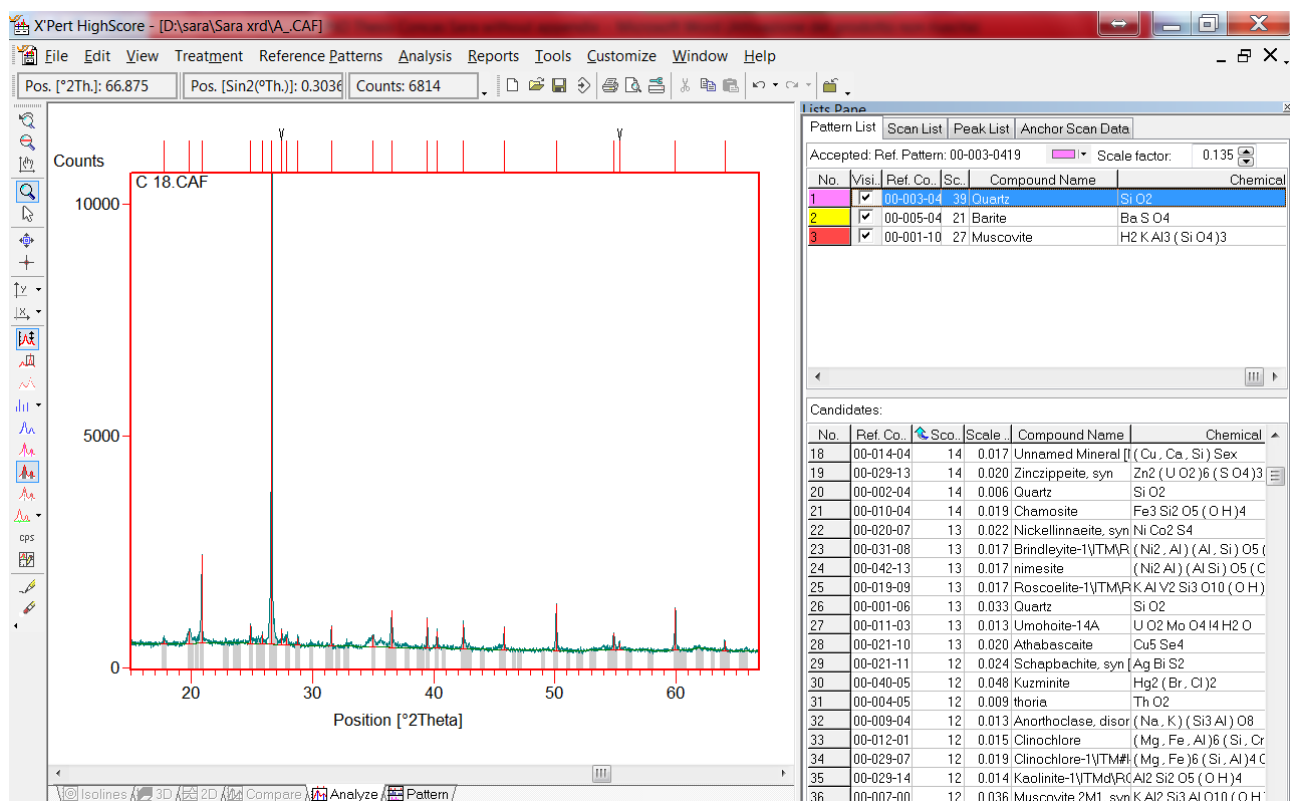


Fig. A.23. Diffrattogramma dell'orizzonte Bw.

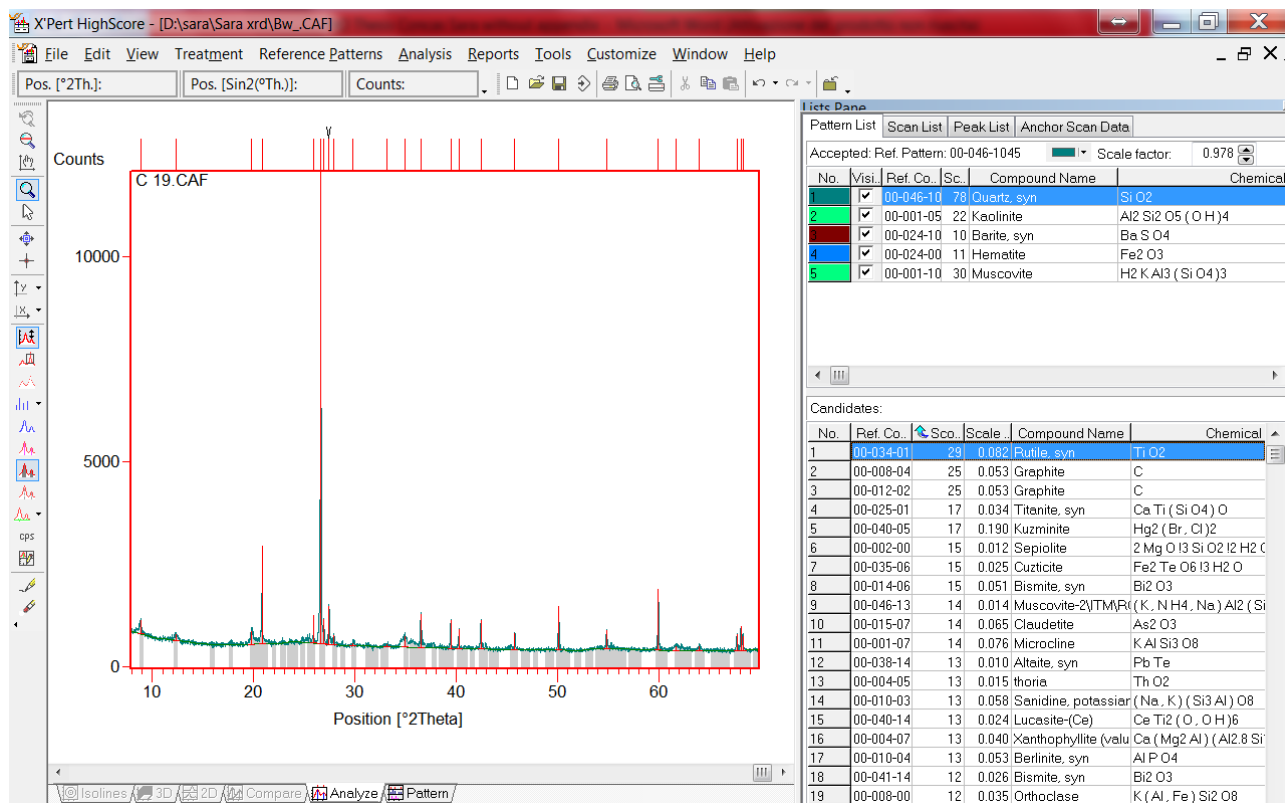
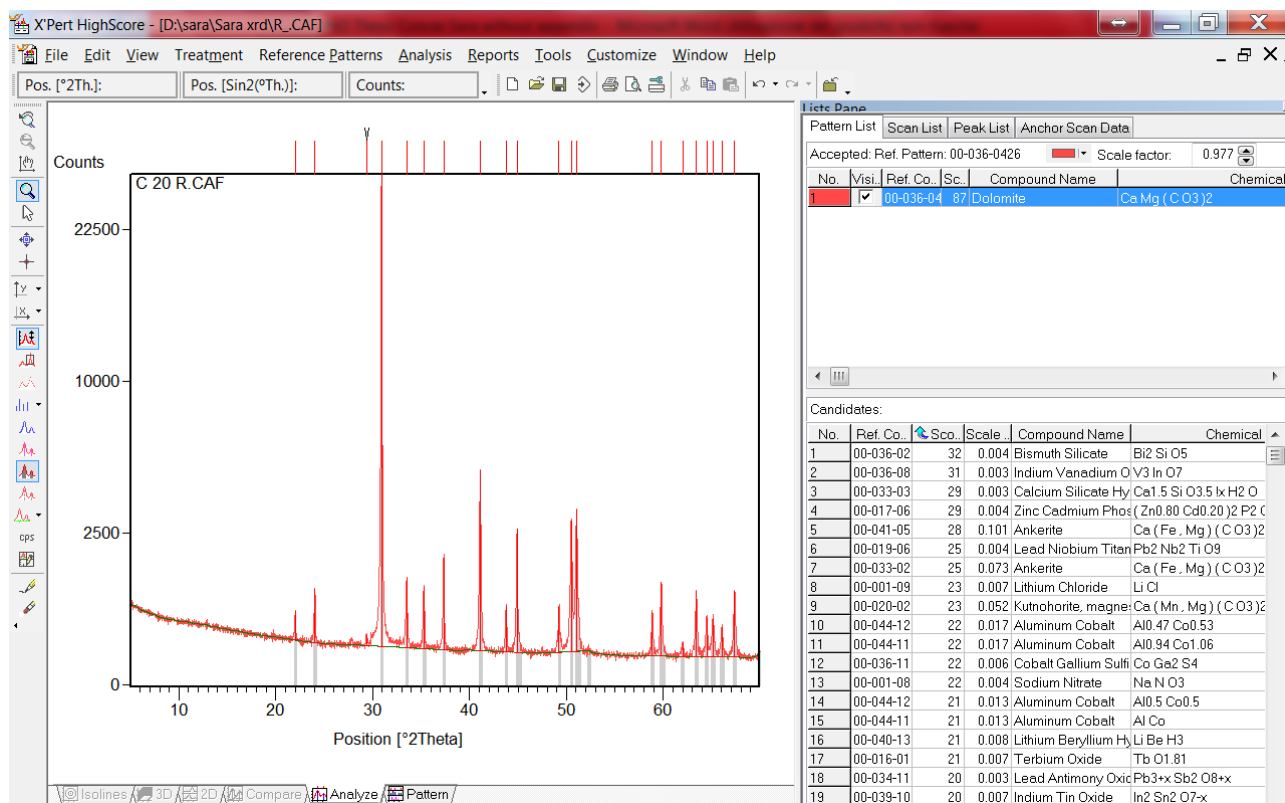


Fig. A.24. Diffrattogramma dell'orizzonte R.



P7

Fig. A.25. Diffrattogramma dell'orizzonte A1.

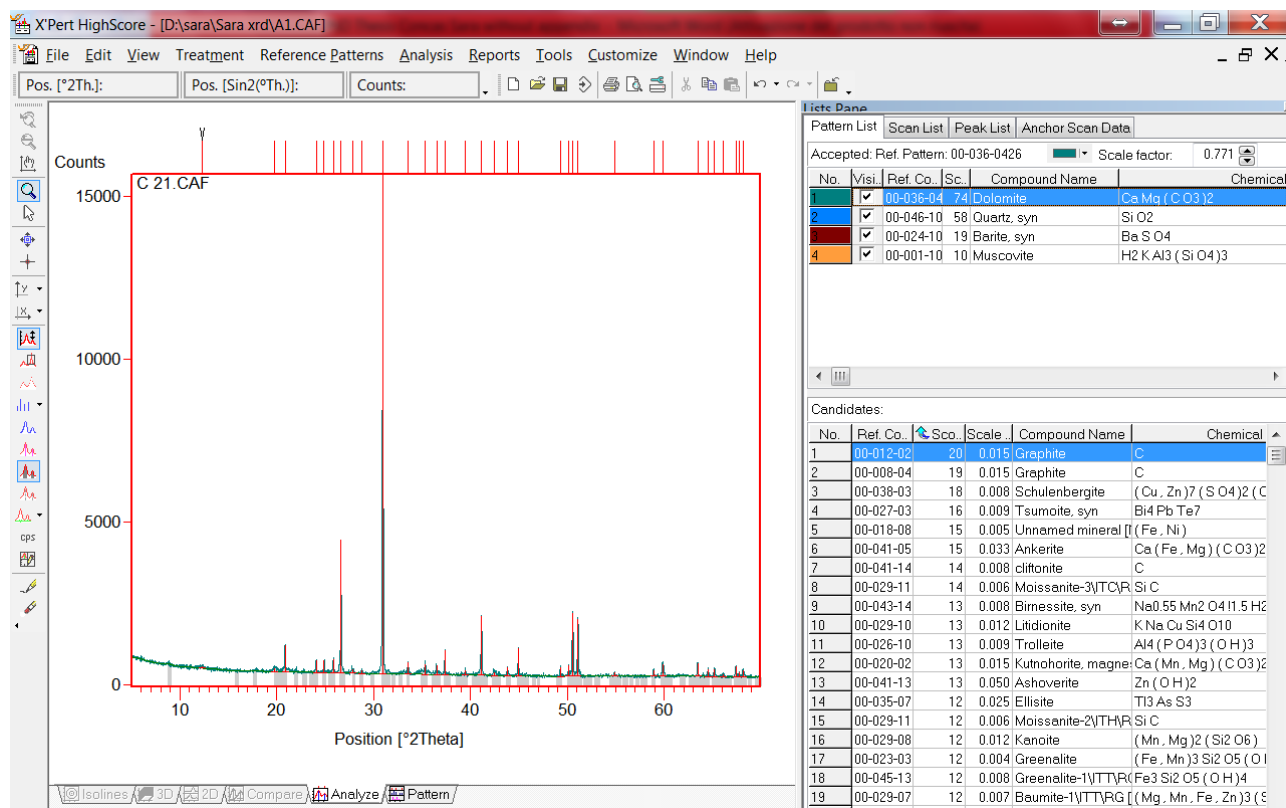


Fig. A.26. Diffrattogramma dell'orizzonte A2.

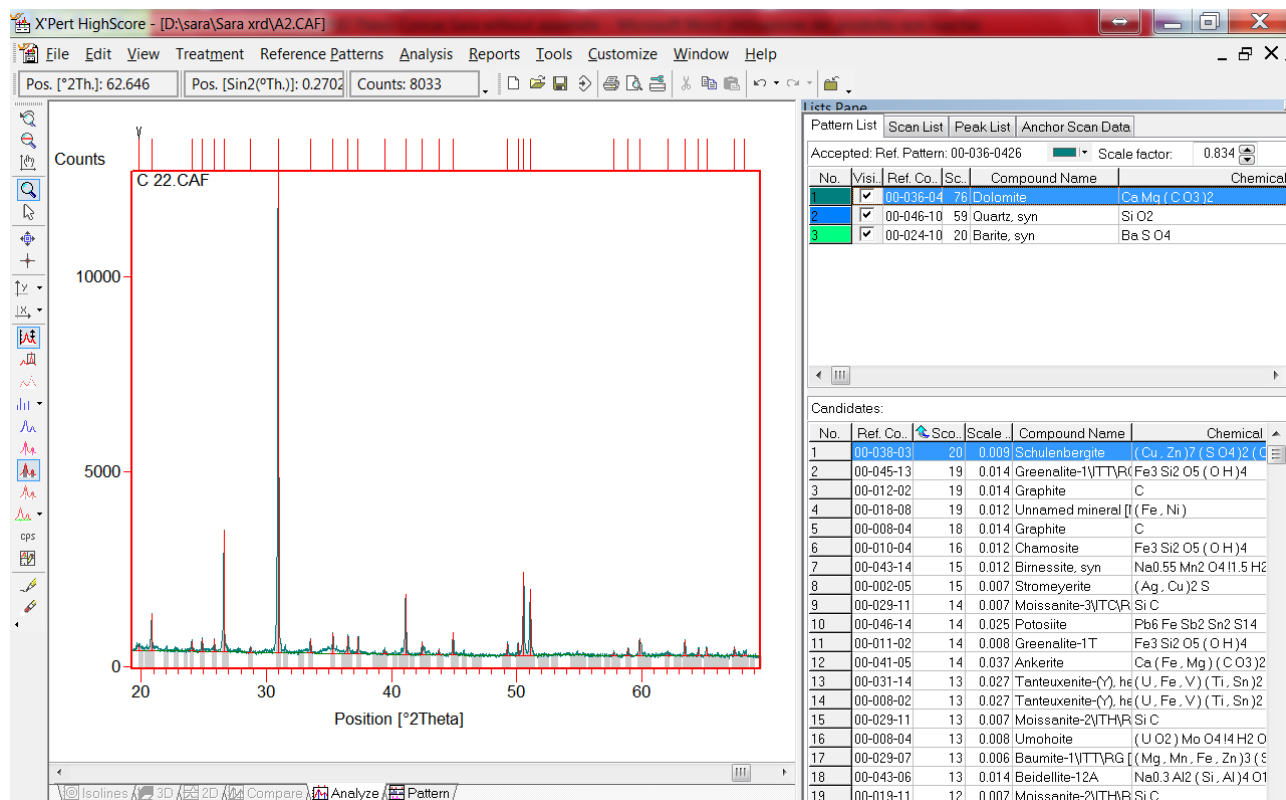
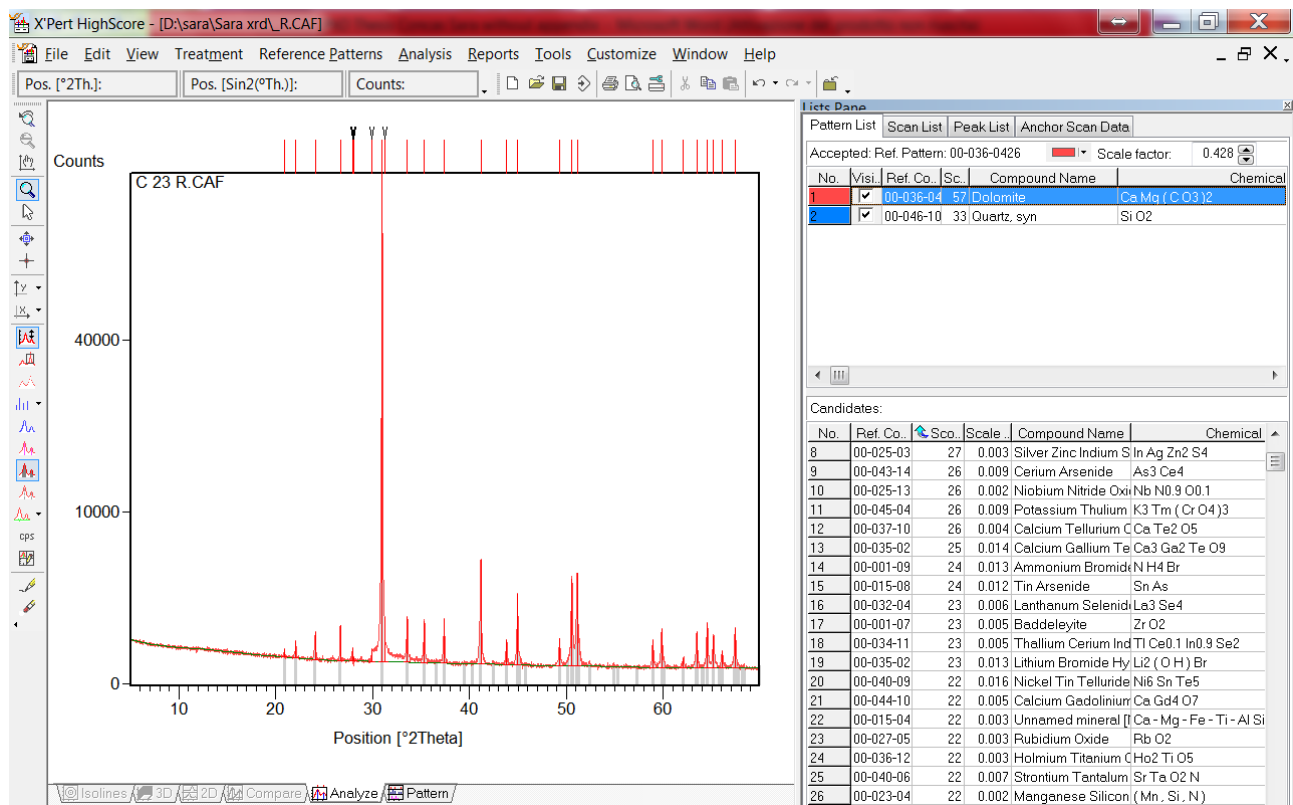


Fig. A.27. Diffrattogramma dell'orizzonte R.



P8

Fig. A.28. Diffrattogramma dell'orizzonte Oa.

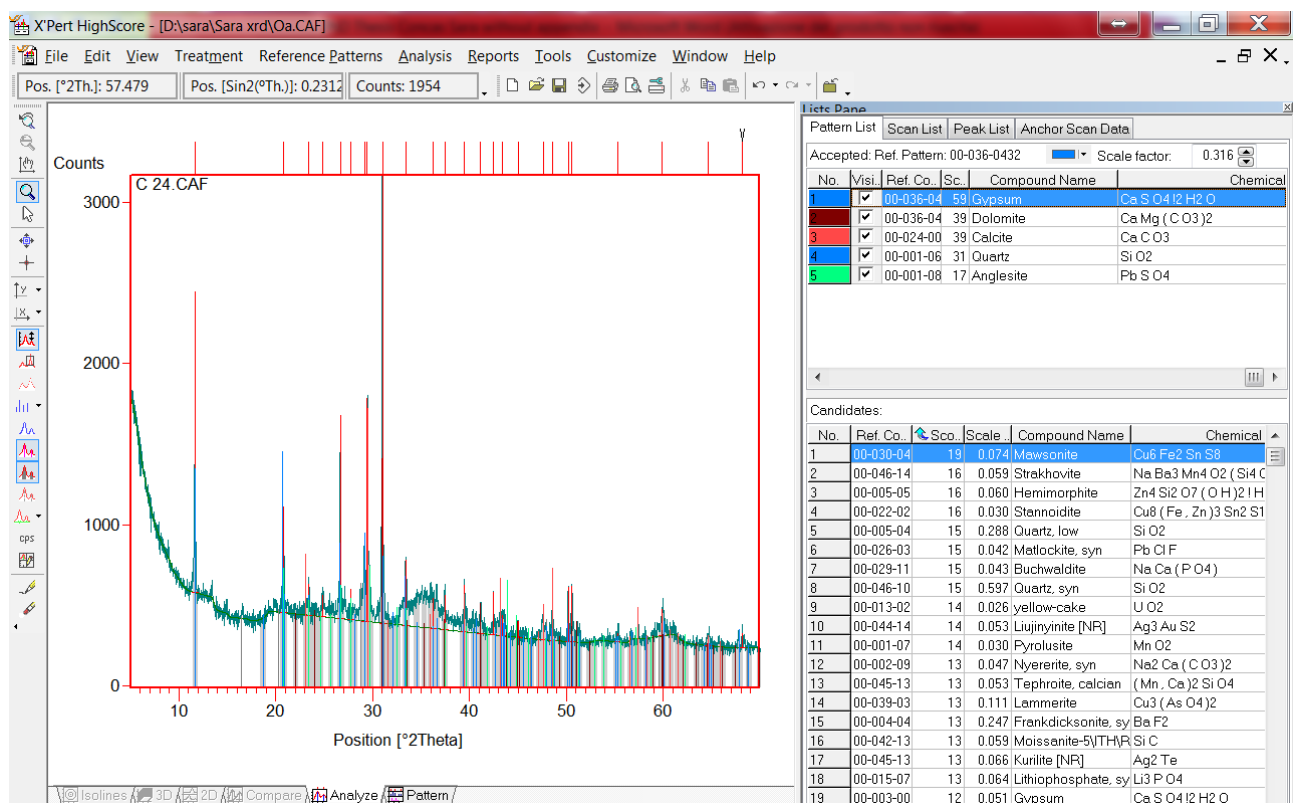


Fig. A.29. Diffrattogramma dell'orizzonte A.

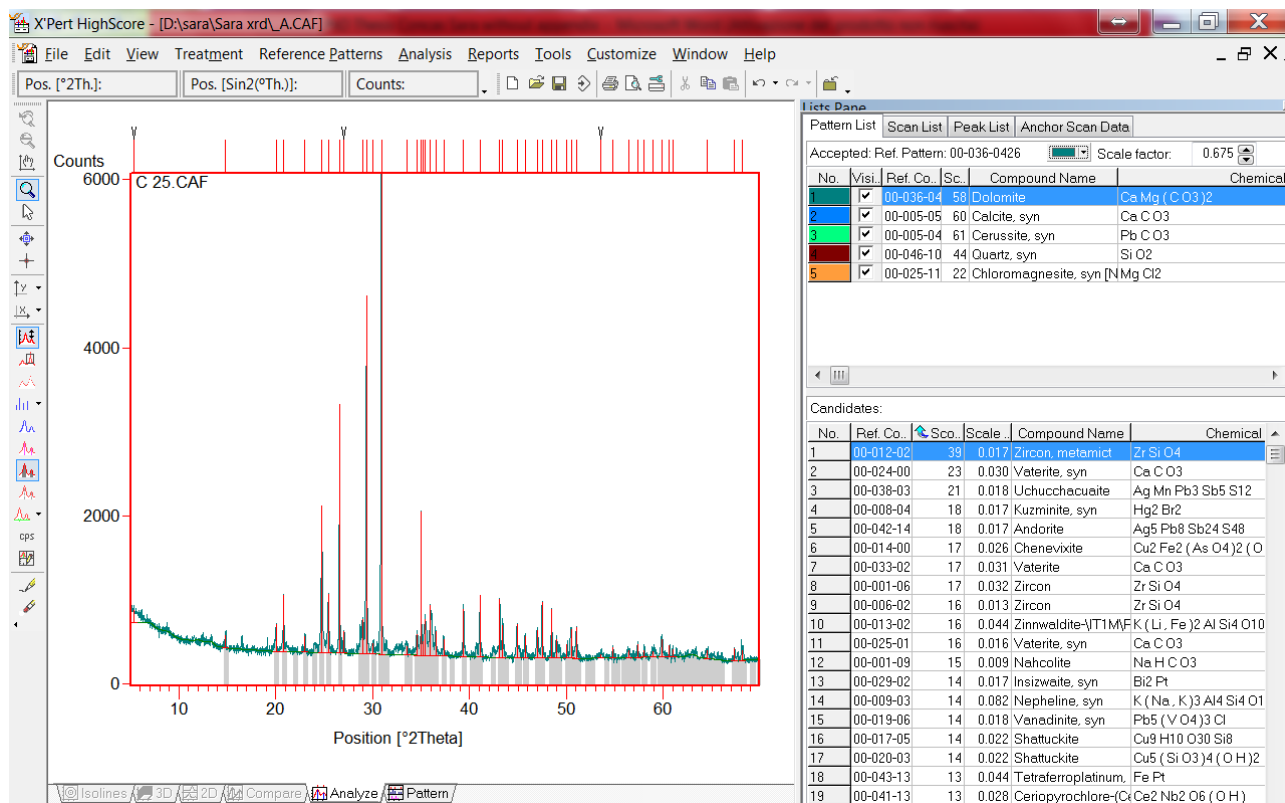


Fig. A.30. Diffrattogramma dell'orizzonte 2C.

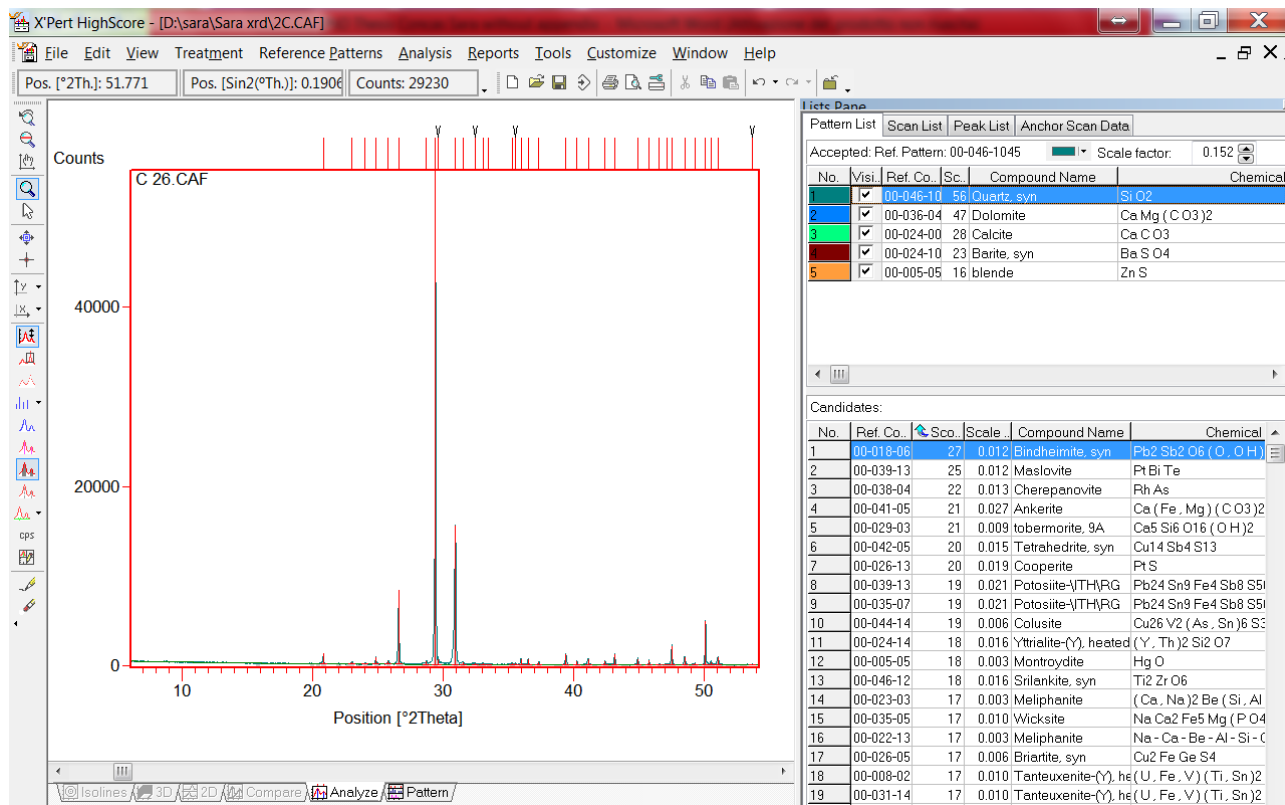


Fig. A.31. Diffrattogramma dell'orizzonte 3Cg1.

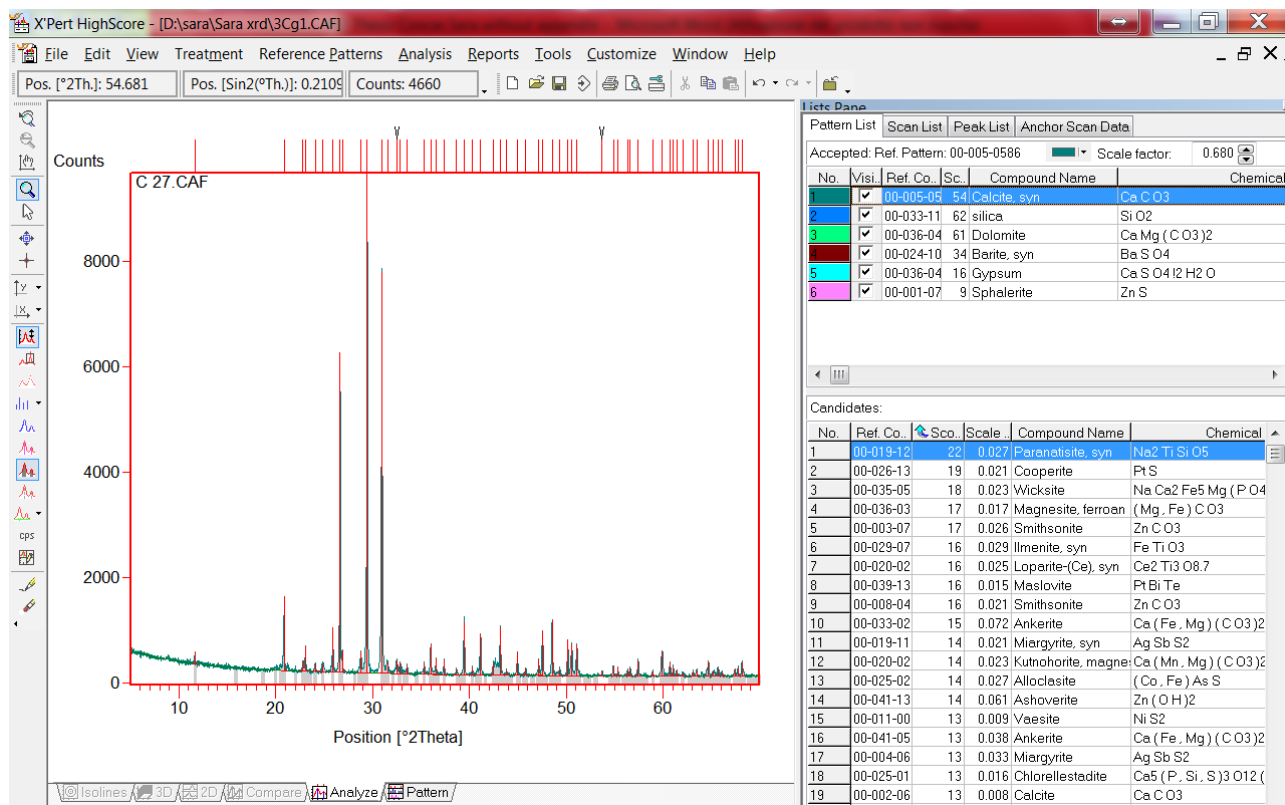


Fig. A.32. Diffrattogramma dell'orizzonte 4Cg2.

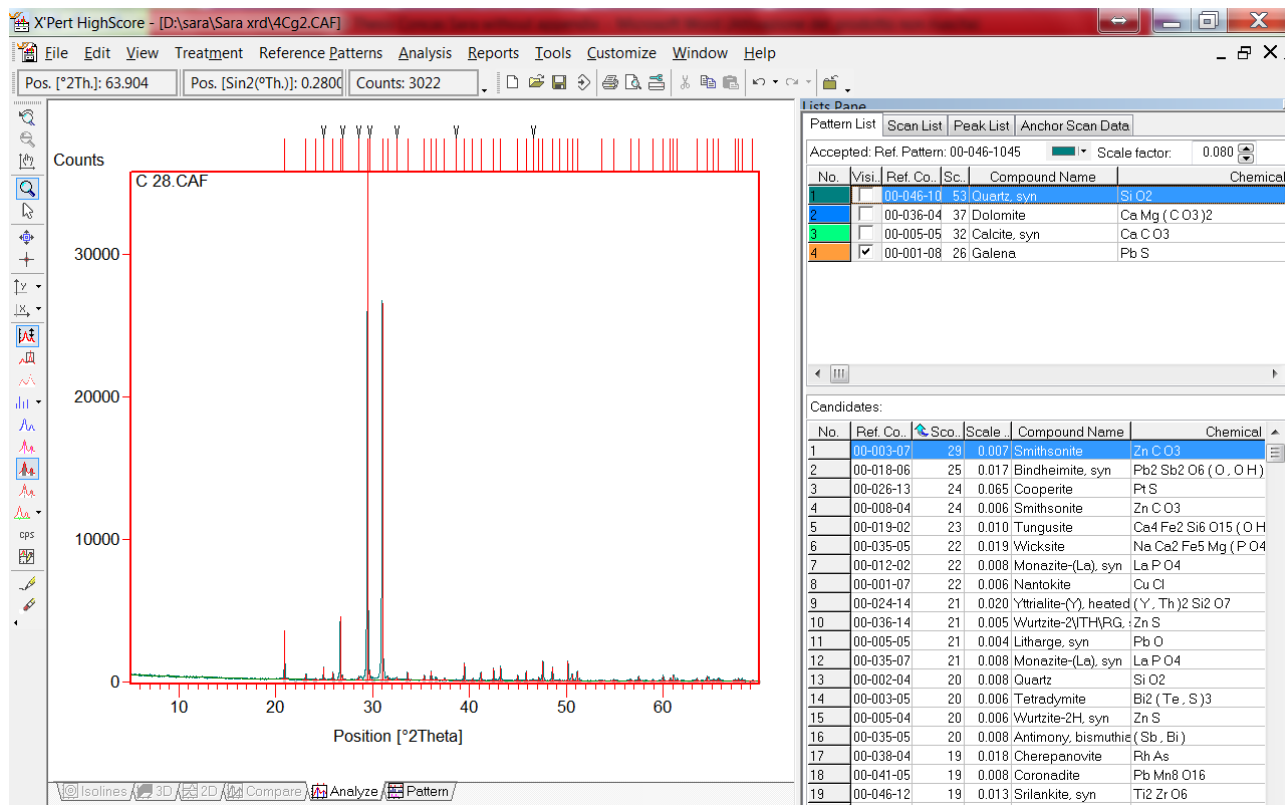


Fig. A.33. Diffrattogramma dell'orizzonte Oa.

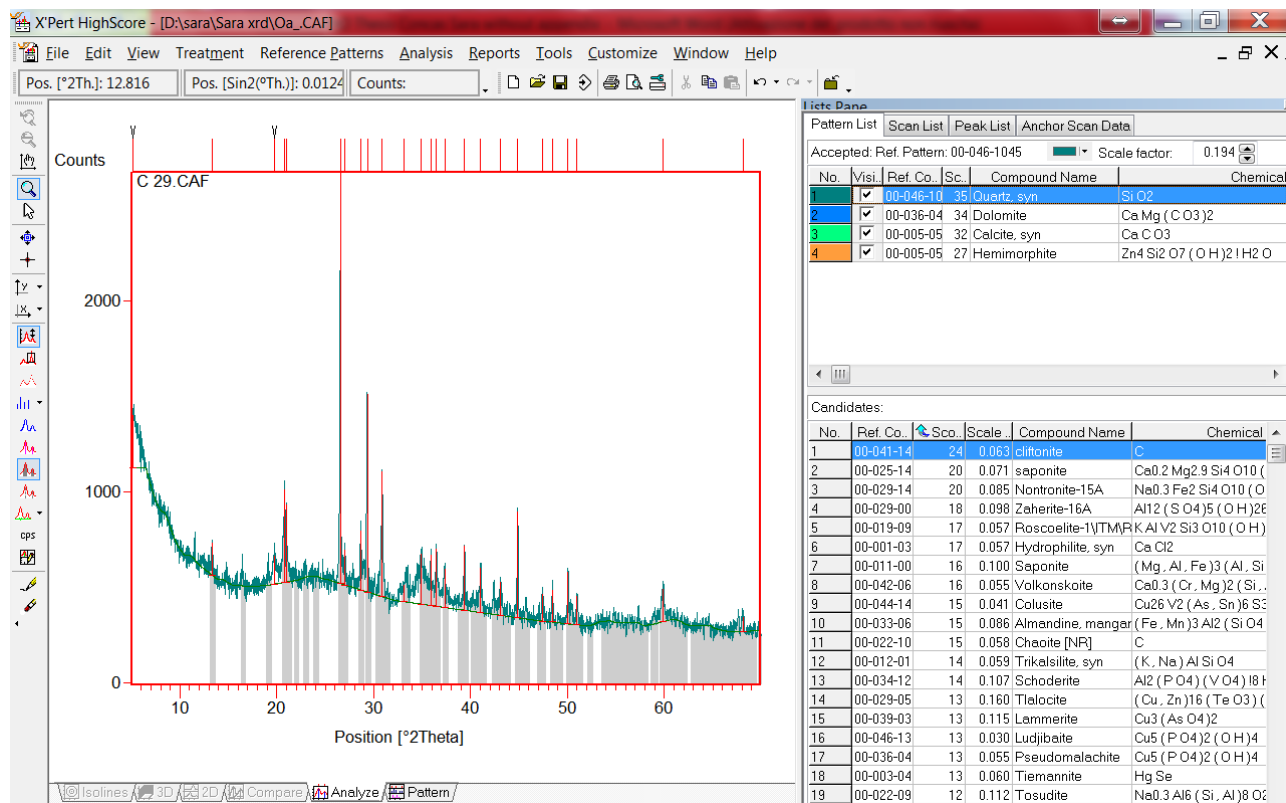


Fig. A.33. Diffrattogramma dell'orizzonte A.

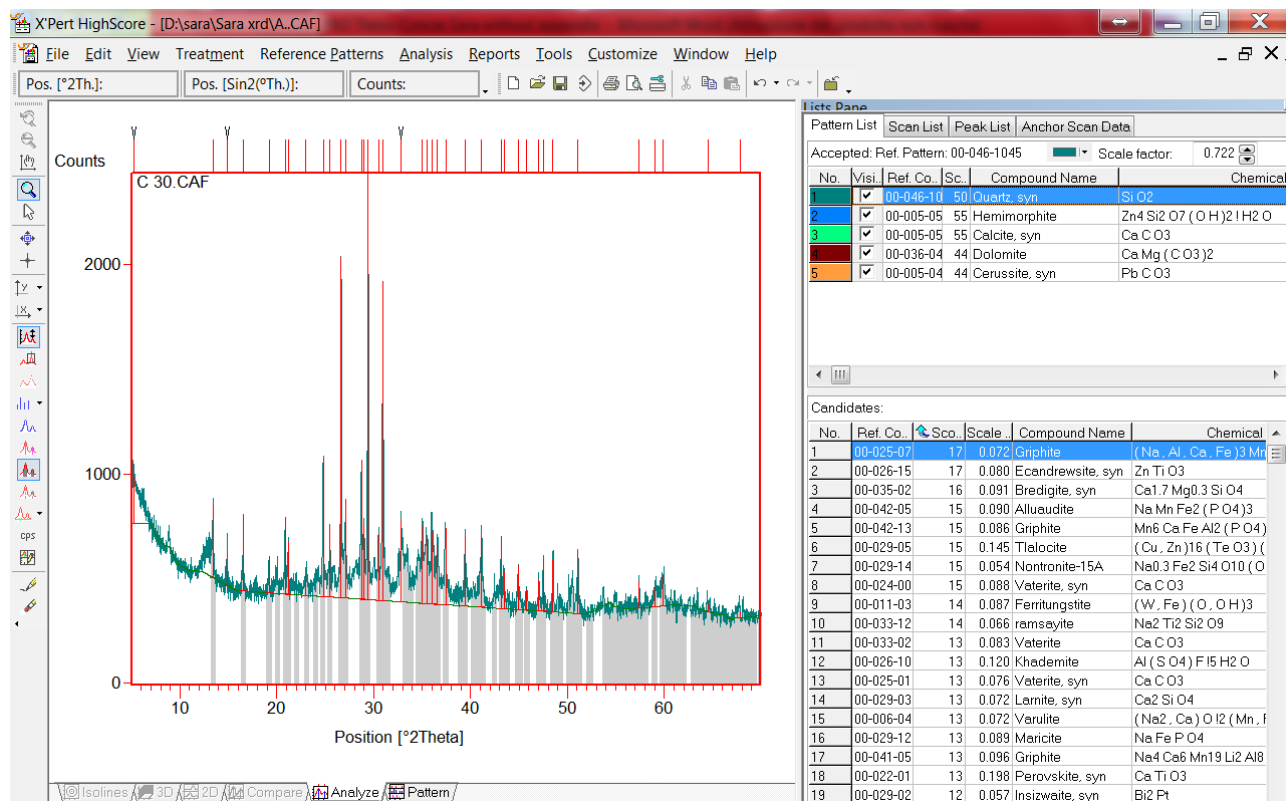


Fig. A.34. Diffrattogramma dell'orizzonte 2C1.

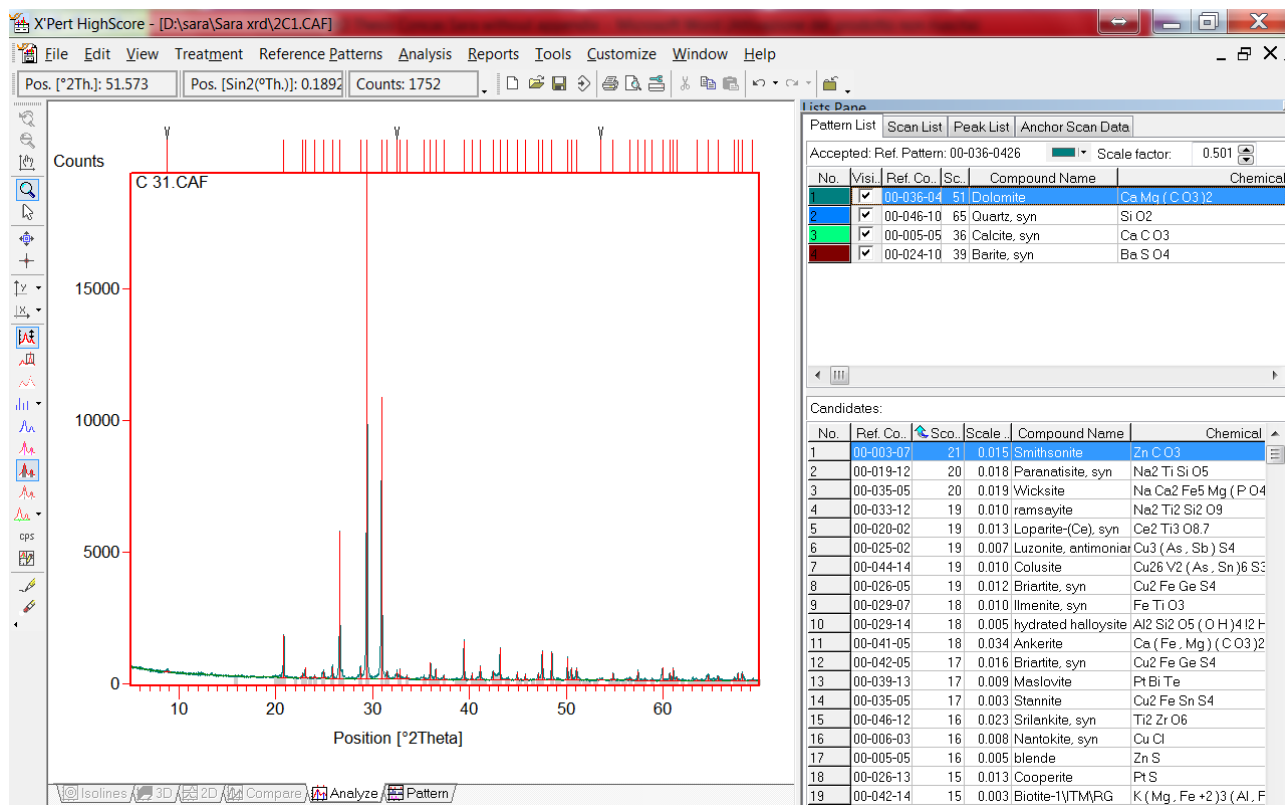


Fig. A.35. Diffrattogramma dell'orizzonte 3C2.

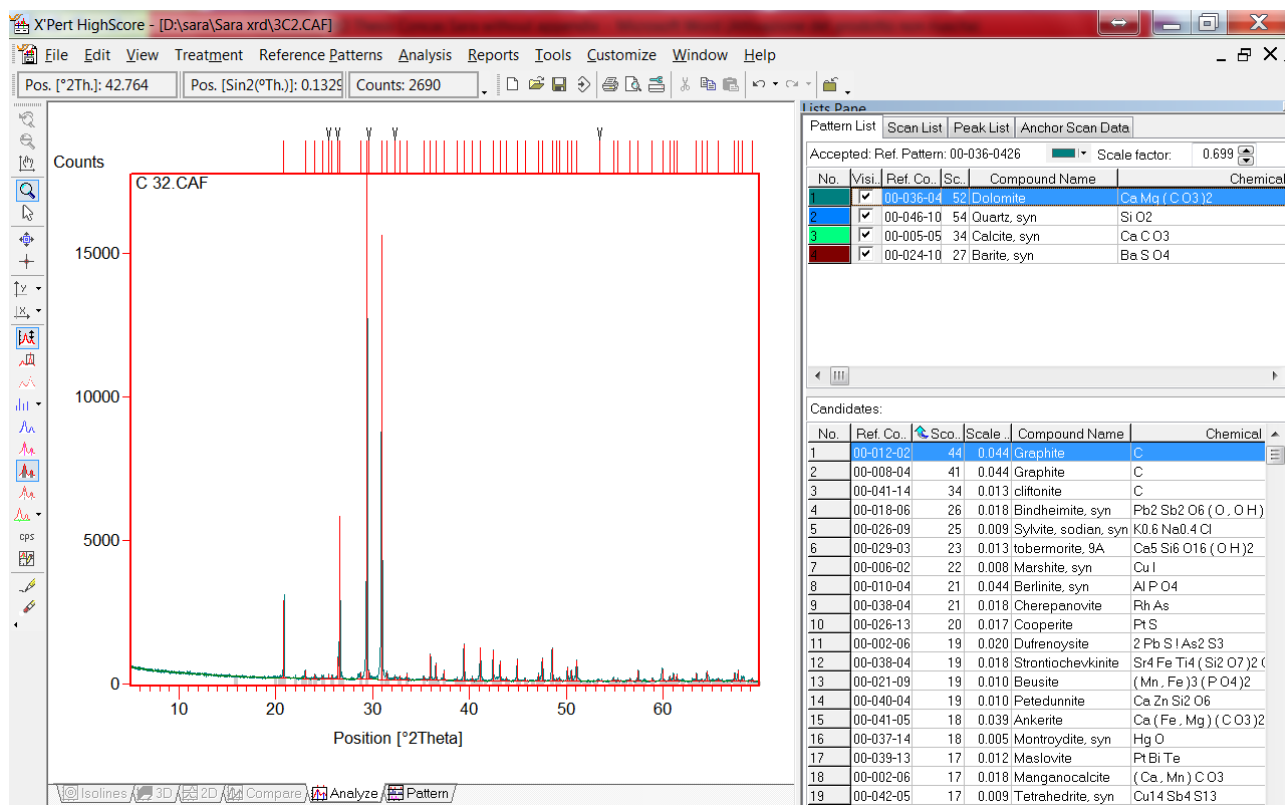


Fig. A.36. Diffrattogramma dell'orizzonte 4C3.

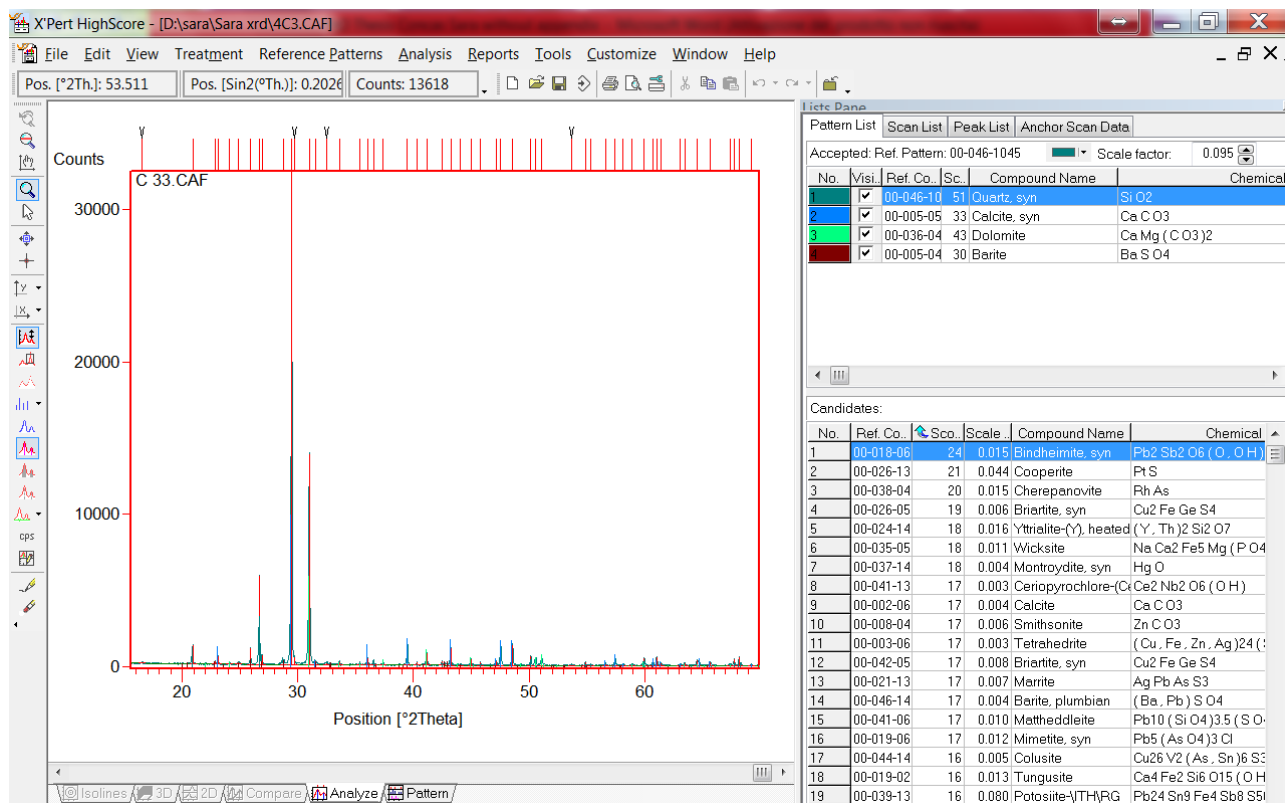


Fig. A.37. Diffrattogramma dell'orizzonte 5C4.

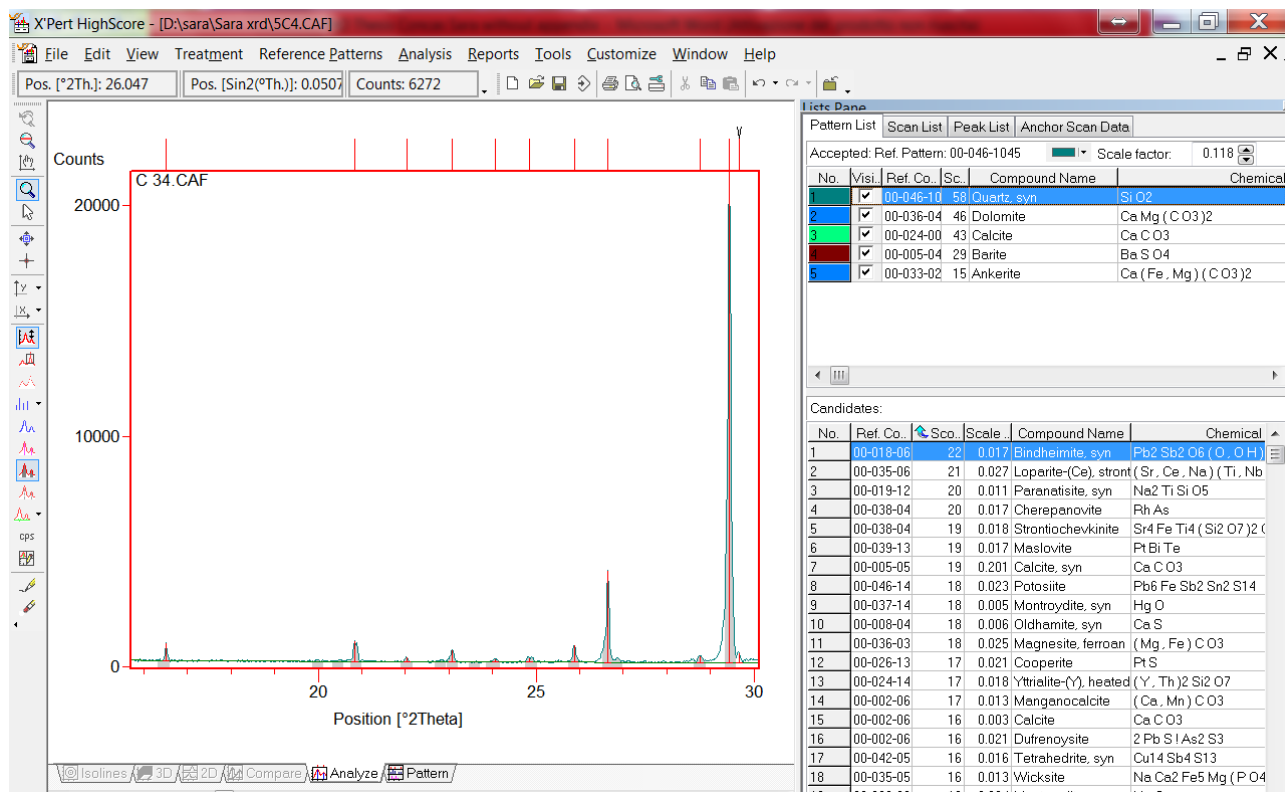
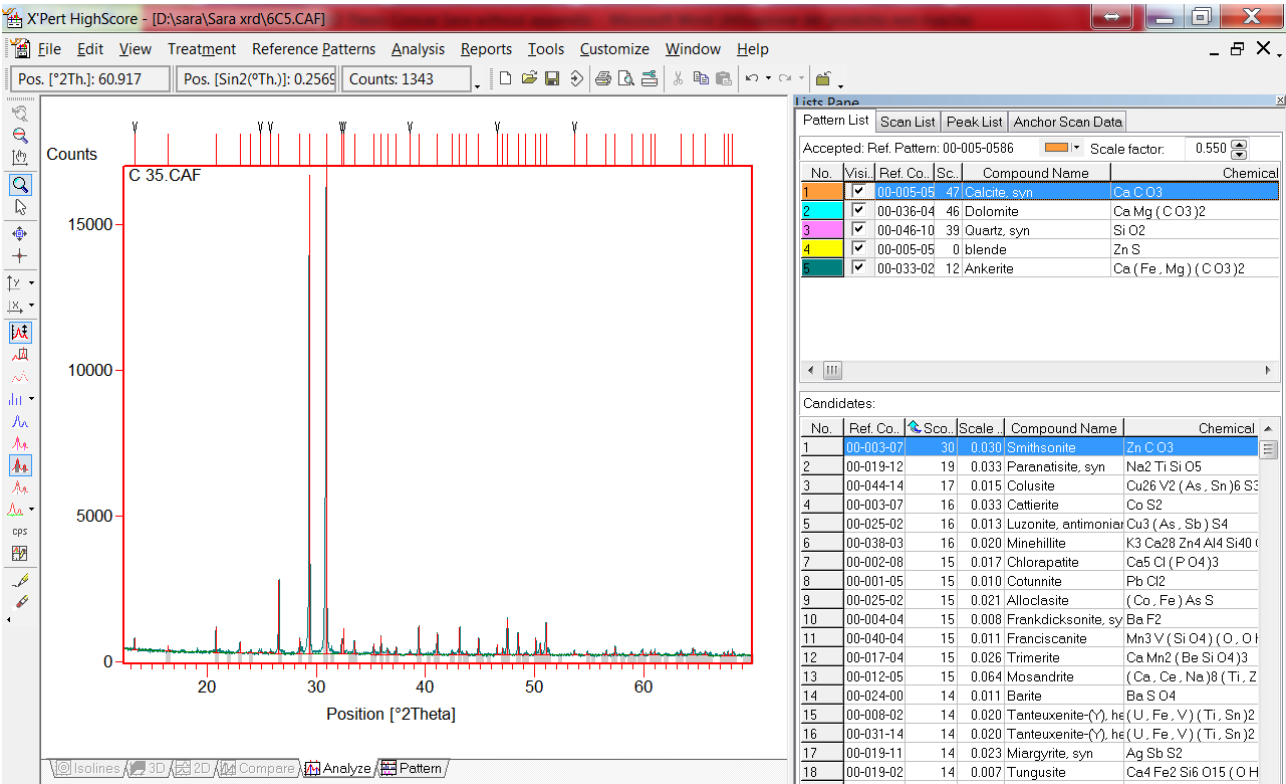


Fig. A.38. Diffrattogramma dell'orizzonte 6C5.



Ringraziamenti

La presente tesi è stata prodotta durante la frequenza del corso di dottorato in Difesa e Conservazione del Suolo, Vulnerabilità Ambientale e Protezione Idrogeologica dell'Università degli Studi di Cagliari, a.a. 2012/2013 - XXVI ciclo, con il supporto di una borsa di studio finanziata con le risorse del P.O.R. SARDEGNA F.S.E. 2007-2013 – Obiettivo competitività regionale e occupazione, Asse IV Capitale umano, Linea di Attività 1.3.1 'Finanziamento di corsi di dottorato finalizzati alla formazione di capitale umano altamente specializzato, in particolare per i settori dell'ICT, delle nanotecnologie e delle biotecnologie, dell'energia e dello sviluppo sostenibile, dell'agroalimentare e dei materiali tradizionali'.

È un piacere poter ringraziare pubblicamente coloro che hanno reso possibile questo progetto di tesi. In primo luogo, vorrei esprimere la mia gratitudine profonda e sincera ai miei supervisori, Prof. Andrea Vacca, Prof. Pierfranco Lattanzi e Prof. Gianluigi Bacchetta, il cui incoraggiamento, guida e supporto professionale e personale, mi hanno permesso di focalizzare, sviluppare e raggiungere gli obiettivi prefissati in questo lavoro di tesi. In particolare per il tempo dedicatomi e per il loro continuo apporto di idee e consigli che hanno reso la mia esperienza di dottorato produttiva e stimolante.

Uno speciale ringraziamento al mio supervisore estero della Trent University di Nottingham (UK), il Dott. Marcello Di Bonito, per la sua professionalità e disponibilità, e a tutti i ricercatori e tecnici con cui ho avuto il piacere di lavorare presso il campus di Brackenhurst, in cui sono stata ospite durante i tre mesi di ricerca.

Desidero esprimere un sincero e doveroso ringraziamento agli enti di ricerca che mi hanno ospitato in vari momenti durante questi tre anni, e con cui ho avuto il piacere di collaborare: ENEA UTPRA-GEOC con sede a Roma Casaccia, in particolare alla Dott.ssa Valentina Pinto e a tutto il gruppo di ricerca del Dott. Carlo Cremisini; CNR-ISE di Pisa, in particolare alla Dott.ssa Meri Barbafieri e a tutto il team del Dott. Gianniantonio Petruzzelli; AGRIS della Regione Sardegna della sede di Cagliari, in particolare ai tecnici dei laboratori chimici; IGEA, per la disponibilità e la collaborazione; il Dipartimento di Scienze della Terra di Firenze per il supporto tecnico.

Vorrei ringraziare tutte le persone che lavorano al Dipartimento di Scienze della Terra di Cagliari, dai professori e ricercatori, ai tecnici e amministrativi, tutti, per il loro sostegno, la loro disponibilità e la loro spontanea amicizia, soprattutto in questo ultimo anno che è stato per me molto importante e difficile dal punto di vista personale.

Un particolare ringraziamento alla Dott.ssa Francesca Podda, non solo dal punto di vista professionale ma anche di saggia amicizia.

I colleghi, nonché cari amici, Carla Ardaù, Daniela Medas, Paolo Frongia, Maria Corrigas, Ilaria Galiano, Carla Gaviano, Claudio Kalb, Nicola Pusceddu, Walter Brambilla, Fabrizio Ferraro, Elisabetta Dore, Elena Spano, Valentina Rimondi e tutti coloro che ho avuto il piacere di conoscere in questi tre anni di dottorato.

Voglio ringraziare la mia famiglia e tutti i miei più cari amici per il loro importantissimo sostegno e incoraggiamento.